PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVIII — KWIECIEŃ 1934 — 4

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Wydajnośc reakcji syntezy amonjaku pod wysokiemi ciśnieniami

Rendement de la réaction de synthèse de l'ammoniac sous de fortes pressions

INŻ. LEON KOWALCZYK

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło dnia

Zestawienie używanych oznaczeń:[1])

$\mathfrak{a}$ — praca maksymalna reakcji chemicznej,
f — prężność pary nasyconej,
i — stała konwencjonalna,
K_p, K_c — stała równowagi chemicznej reakcji odwracalnej, wyrażona przez ciśnienia cząstkowe p lub stężenia c,
$-L = -A\int v\,.\,dp$ — praca użytkowa,
p_{cz} — ciśnienie cząstkowe reagentu,
r — ciepło parowania lub sublimacji,
x — wydajność amonjaku w reakcji syntezy.

1. Zjawisko równowagi.

Rozpatrując liczne reakcje w chemji nieorganicznej, szczególnie w układzie gazowym, dochodzimy do wniosku, że rzadko kiedy przebiegają one do końca (t. j. że w ostatecznym rezultacie dają produkty z pewnym nadmiarem substratów). Zazwyczaj otrzymujemy mieszaninę substratów i produktów, przyczem skład takiej mieszaniny zależy od warunków (p, T) przeprowadzania reakcji. W stałych warunkach ustala się pewna określona równowaga i skład mieszaniny nie ulega zmianie. Dla techniki jest rzeczą ważną móc określić z góry t. zw. stałą równowagi reakcji, a następnie zapomocą tej stałej obliczyć wydajność produktów. Pod stałą równowagi, rozumiemy funkcję ciśnień cząstkowych reagentów. Stała ta dla gazów doskonałych nie zależy od ciśnienia sumarycznego, panującego w naczyniu reakcyjnem, a jest tylko funkcją temperatury, $K_p = f\,(T)$; natomiast dla gazów rzeczywistych jest ona również funkcją ciśnienia, $K_{p\,rzecz.} = f\,(T,\ P)$. Praca niniejsze dąży do wyjaśnienia metody ogólnej, która na podstawie danych termodynamicznych dałaby możność określenia warunków równowagi dowolnej, odwracalnej reakcji gazowej, oraz wydajności produktów tej reakcji. Metoda ta opracowana została na przykładzie technicznej syntezy amonjaku, więc praca niniejsza wespół z pracą „Ciepło reakcji syntezy NH_3, jako funkcja ciśnienia i temperatury", drukowaną w roku ubiegłym w zeszycie VIII/IX Przemysłu Chemicznego, stanowi przyczynek do teorji wymienionej syntezy.

[redacted]wadziliśmy jeszcze pojęcie o pracy maksymalnej odwracalnej reakcji gazowej, pod którą to pracą rozumiemy algebraiczną sumę prac użytkowych reagentów:

$$\mathfrak{a} = \Sigma\,(-L)_{prod.} - \Sigma\,(-L)_{sub.} = \sum_{prod.}^{sub.} (-L)\,,$$

gdzie praca użytkowa jest pracą techniczną z odwrotnym znakiem.

Praca użytkowa = — praca techniczna.

$$(-dL) = -A\,.\,v\,.\,dp\,.$$

Pogląd ten znajdujemy u Schüle'go (Technische Thermodynamik, tom II, [1920], str. 169). Bliżej wyjaśniony i udowodniony został w odczycie prof. Cz. Grabowskiego na posiedzeniach Polsk. Tow. Chem. w dniu 19. X. 1933 r. i 11. I. 1934 r.

Pogląd taki pociąga za sobą szereg dalszych konsekwencyj, które w toku pracy niniejszej będą uwzględnione.

2. Stała równowagi K_p dla ciśnienia 1 *atm* jako funkcja temperatury.

Przedmiotem pracy niniejszej jest odwracalna reakcja syntezy amonjaku z azotu i wodoru:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3 + 2\,.\,U_p \quad . \quad . \quad (1)$$

O ostatecznym wyniku tej reakcji decyduje ilość utworzonego NH_3 (lub dla reakcji odwrotnej: stopień dysocjacji NH_3). Dlatego też należy przedewszystkiem po-

[1]) Reszta oznaczeń jak w poprzedniej pracy: Przemysł chem. **17**. 199. (1933).

znać, w jaki sposób możemy oznaczyć stałą równowagi tej reakcji i jak zmienia się ona wraz z ciśnieniem i temperaturą w warunkach, w których technicznie mogłaby być przeprowadzona.

Stałą równowagi możemy wyrazić dwoma sposobami, a mianowicie przez ciśnienia cząstkowe reagentów lub przez stężenia. Jeśli w chwili równowagi oznaczymy dla naszej reakcji ciśnienia cząstkowe wodoru, azotu i amonjaku przez p_{H_2}, p_{N_2} i p_{NH_3}, to stała równowagi będzie:

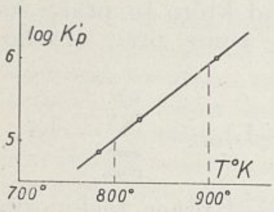
$$K_p' = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} \quad \text{[2]} \quad \ldots \quad (2)$$

Jeśli stałą tę chcielibyśmy wyrazić przez stężenia, to napisalibyśmy:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \quad \ldots \quad (2\text{ b})$$

Zazwyczaj stałą równowagi wyrażamy przez ciśnienia cząstkowe.

Jeśli chodzi o obliczenie stałej równowagi $K_p = f(T)$ pod ciśnieniem 1 *atm* dla naszej reakcji, to możemy uczynić to w dwojaki sposób: a) albo na podstawie jednej danej doświadczalnej i rozwiniętego równania Helmholtz'a lub też b) zapomocą wzoru, wyprowadzonego na zasadzie teorematu Nernst'a dla układów gazowych.



Rycina 1. Stała równowagi według pomiarów Habera.

a) Jako wyjściowy punkt do obliczeń biorę $\log K_p$ dla 800° *K* z doświadczeń Habera [3]). Ponieważ mam dane dla 773°, 834° i 900° *K*, przeto graficznie (rycina 1) znajduję:

TABLICA I.

	800° *K*	900° *K*
$\log K_p'$	—5,05	—5,95
$\log K_p$	—2,525	—2,975

Z połączenia dwu pierwszych zasad termodynamiki:

$$Q = \mathfrak{a} - U \quad \ldots \quad (3)$$

$$Q/T = (d\mathfrak{a}/dT)_p \quad \ldots \quad (4)$$

otrzymujemy równanie Helmholtz'a:

$$\mathfrak{a} - U = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{a}}{dT}\right)_p \quad \ldots \quad (5)$$

Jeśli równanie to rozwiążemy na podstawie następującej zależności matematycznej:

$$d\frac{x}{y} = \frac{y \cdot dx - x \cdot dy}{y^2},$$

to w rezultacie ostatecznym otrzymamy:

$$d\left(\frac{U - \mathfrak{a}}{T}\right) = \frac{dU}{T} \quad \ldots \quad (6)$$

Całkując równanie to od T_0 do T dochodzimy do następującej formy:

$$\frac{U - \mathfrak{a}}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{dU}{T} + \left(\frac{U - \mathfrak{a}}{T_0}\right)_{T_0} \quad \cdot \quad (6\text{a})$$

Przyjmując, że dla ciśnienia 1 *atm* reagujące gazy jeszcze tak mało odchylają się od praw gazu doskonałego, że prawa te możemy stosować, nie popełniając większego błędu, to dla pracy maksymalnej (która jest algebraiczną sumą prac użytkowych reagentów) słuszny będzie wzór:

$$\mathfrak{a} = RT \cdot \ln K_p \cdot P^{\Sigma n'} \quad \ldots \quad (7)$$

Ponieważ ciepło reakcji U obliczyliśmy dla syntezy NH_3 w pracy poprzedniej [1]), przeto do praktycznego zastosowania wzoru (6a) jest jeszcze potrzebny sposób obliczania całki $\int_{T_0}^{T} \frac{dU}{T}$.

Sprawa ta nie przedstawia żadnej trudności, gdyż na zasadzie prawa Kirchhoff'a [1]) możemy napisać:

$$dU_p = \Sigma c_p \cdot dT$$

---

[2]) Reakcję syntezy możemy napisać też w taki sposób:

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows NH_3 \quad \ldots \quad (1\text{ a})$$

wtedy stała równowagi będzie:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \quad \ldots \quad (2\text{ a})$$

Zależność między K_p i K_p' jest następująca:

$$K_p' = (K_p)^2$$

i

$$\log K_p' = 2 \log K_p.$$

K'_p odnosi się do stosunków stechjometrycznych (tak jak reakcja w rzeczywistości zachodzi), a K_p — do połowy tych stosunków, czyli na 1 *mol* tworzonego NH_3.

[3]) A. Eucken, Grundris der physikalischen Chemie, 1934, str. 185.

i po podzieleniu obu stron tego równania przez T:

$$\frac{dU_p}{T} = \Sigma\, c_p \,.\, \frac{dT}{T} \quad . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Scałkujmy teraz równanie (8) od T_0 do T:

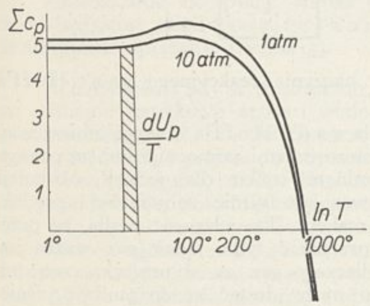
$$\int\limits_{T_0}^{T} \frac{dU_p}{T} = \Sigma \int\limits_{T_0}^{T} c_p \,.\, \frac{dT}{T} = \Sigma \int\limits_{T_0}^{T} c_p \,.\, d\ln T, \quad (8a)$$

co mamy prawo uczynić, o ile stan skupienia reagentów nie zmienia się w granicach całkowania. (Tu ekstrapolujemy w niskich temperaturach stan gazowy aż do T_0). Rozwiązanie tej całki metodą graficzną jest teraz nadzwyczaj proste; mianowicie na osi odciętych odkładamy ln T, a na rzędnych wartości Σc_p dla danej temperatury T. Wtedy pole, zawarte między krzywą Σc_p, a osią odciętych między odpowiedniemi rzędnemi T_0 i T przedstawi nam:

$$\int\limits_{T_0}^{T} \frac{dU}{T}.$$

Obliczenie całki $\int\limits_{T_0}^{T} \frac{dU_p}{T}$ dla 1 *atm*

Σc_p dla 1 *atm* mamy obliczone[1]) z danych doświadczalnych oraz zapomocą równania van der Waals'a, nanosimy je więc na wykres, zaczynając od temperatury $T = 1^0 K$,



Rycina 2. Sposób obliczania $\int \frac{dU}{T}$.

gdyż ln 1 = 0 (rycina 2). Z planimetrowania pola pod krzywą otrzymujemy następujące wartości na $\int\limits_{T_0}^{T} \frac{dU}{T}$.

TABLICA 2.

Granice całk. w ^0K.	$\int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T}$
$1^0 - 100^0$	20,7234
$100^0 - 200^0$	3,1501
$200^0 - 300^0$	1,9636
$300^0 - 400^0$	1,3926
$400^0 - 500^0$	1,004
$500^0 - 600^0$	0,725
$600^0 - 700^0$	0,550
$700^0 - 800^0$	0,3925
$800^0 - 900^0$	0,2525
$900^0 - 1000^0$	0,1375
$1000^0 - 1100^0$	0,0325
$1100^0 - 1200^0$	— 0,0625

Teraz możemy już obliczyć stałą równowagi zapomocą wzoru (6a).

Obliczamy więc stałą całkowania dla $800^0 K$.:

$$\frac{U_{800} - a_{800}}{800} = \frac{U_{800} - RT \,.\, \ln K_{p800}}{800} =$$

$$= \frac{13092 - [1{,}986 \,.\, 800 \,.\, 2{,}3026 - 2{,}525]}{800} =$$

$$= 27{,}91 \; cal/1^0 \; ^{4)},$$

$$\frac{U - a}{T} = \int\limits_{800}^{T} \frac{dU_p}{T} + 27{,}91 \quad . \quad (6\,b)$$

$$U - a = T \,.\, \int\limits_{800}^{T} \frac{dU_p}{T} + 27{,}91\, T,$$

$$a = RT \,.\, \ln K_p = U - T \,.\, \int\limits_{800}^{T} \frac{dU_p}{T} - 27{,}91\, T,$$

$$\log K_p = \frac{U_p}{4{,}572\, T} - \frac{1}{4{,}572} \int\limits_{800}^{T} \frac{dU_p}{T} - \frac{27{,}91}{4{,}572} =$$

$$= \frac{U}{4{,}572\, T} - \frac{1}{4{,}572} \int\limits_{800}^{T} \frac{dU}{T} - 6{,}10467 \,. \quad (9)$$

W tablicy 3 podane zostały wartości $\frac{U}{4{,}572\, T}$, w tablicy 4 — $-\frac{1}{4{,}572} \int\limits_{800}^{T} \frac{dU}{T}$, w tablicy 5 — $\log K_p$ i w tablicy 6 — $\log K_p'$.

TABLICA 3.

$T^0 K$	$\frac{U_p}{4{,}572}$
0^0	∞
1^0	2120
100^0	22,187
200^0	11,59
300^0	8,0782
400^0	6,324
500^0	5,256
600^0	4,5280
700^0	3,998
800^0	3,579
900^0	3,2354
1000^0	2,9410
1100^0	2,6815
$1200^0 K$	2,4445

[4]) Wszystkie obliczenia są przeprowadzane na 1 *mol* tworzonego NH_3, wskutek tego wyliczamy nie $\log K_p'$, lecz $\log K_p$.

TABLICA 4.

Granica całkowania	$\frac{1}{4,572} \int_{800}^{T} \frac{dU}{T}$
$800^0 — 1^0 K$	— 6,54
$800^0 — 100^0$	— 2,0074
$800^0 — 200^0$	— 1,3184
$800^0 — 300^0$	— 0,8889
$800^0 — 400^0$	— 0,5843
$800^0 — 500^0$	— 0,3647
$800^0 — 600^0$	— 0,20615
$800^0 — 700^0$	— 0,08585
$800^0 — 900^0$	— 0,05523
$800^0 — 1100^0$	— 0,1072
$800^0 — 1000^0$	— 0,1143
$800^0 — 1200^0$	— 0,1006

TABLICA 5.

$T^0 K$	$\log K_p$
1^0	2120,44
100^0	18,0897
200^0	6,8037
300^0	2,8624
400^0	0,8036
500^0	— 0,4840
600^0	— 1,3705
700^0	— 2,0208
800^0	— 2,525
900^0	— 3,2709
1000^0	— 2,9245
1100^0	— 3,5375
1200^0	— 3,7588

TABLICA 6.

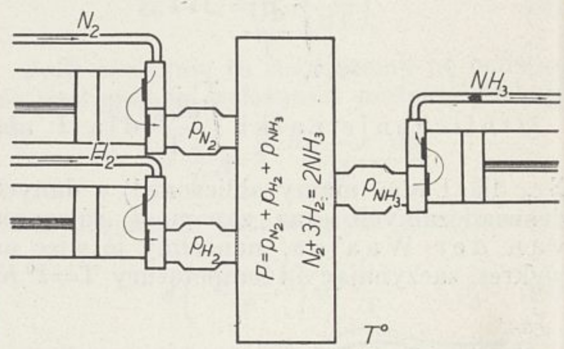
T	$\log K_p'$	
100^0	36,1794	36,1794
200^0	13,6074	13,6074
300^0	5,7248	5,7248
400^0	1,6072	1,6072
500^0	— 0,968	$\bar{1}$,032
600^0	— 2,741	$\bar{3}$,259
700^0	— 4,0416	$\bar{5}$,9584
800^0	— 5,05	$\bar{6}$,95
900^0	— 5,849	$\bar{6}$,151
1000^0	— 6,5418	$\bar{7}$,4582
1100^0	— 7,075	$\bar{8}$,925
1200^0	— 7,5176	$\bar{8}$,4824

Jak zobaczymy dalej, wartości obliczone teoretycznie w zestawieniu z $\log K_p'$ w tablicy 6 są najbliższe do danych doświadczalnych, otrzymanych przez H a b e r a, przeto przyjmiemy je za podstawę do dalszych obliczeń.

b) Jak wspomniałem na początku, w praktyce znamy bardzo mało reakcyj chemicznych, które praktycznie przebiegają do końca. Chcąc zbadać taką reakcję izobaryczno-izotermiczną, musimy uciec się do rozumowań czysto teoretycznych i w tym celu posługujemy się t. zw. pudłem v a n't H o f f'a (W. Świętosławski, III, str. 325), gdzie reakcję możemy przeprowadzić w sposób wyobrażalny w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury (rycina 3)

Metoda v a n't H o f f'a posiada wielkie zalety, gdyż daje nam możność ujednostajnienia warunków dla wszystkich reakcyj, przyczem z punktu widzenia termodynamiki reakcje przebiegają w sposób odwracalny i pod względem chemicznym do końca.

Naczynie reakcyjne v a n't H o f f'a wyobrażamy sobie jako wielki zbiornik, posiadający szereg otworów, przez które doprowadzamy substraty i odprowadzamy produkty. Pudło posiada zdolność bardzo szybkiej wymiany ciepła z otoczeniem, przyczem otoczone jest środowiskiem o stałej temperaturze T (w której zachodzi reakcja) o nieograniczonej pojemności cieplnej (regulator stałej temperatury pudła). Każdy otwór pudła połączony jest ze zbiorniczkiem pomocniczym, zawierającym odpowiednią substancję pod wymaganem ciśnieniem cząstkowem p, a dalej za pośrednictwem motoru lub sprężarki z olbrzymiemi zbiornikami tych samych substancyj pod stałem ciśnieniem P, jednakowem dla substratów i produktów reakcji oraz takiem samem, jakie panuje w pudle.



Rycina 3. Schemat naczynia reakcyjnego v a n't H o f f'a.

Według założenia v a n't H o f f'a otwory, umieszczone między pudłem a zbiorniczkami pomocniczemi, są pokryte błonami, przepuszczalnemi tylko dla jednej substancji, a zatem ilość ich równa jest sumie substratów i produktów rozpatrywanej reakcji. Ta własność pudła, że przez każdą z błon może przenikać tylko jeden gaz, ważna jest dla wytłómaczenia, dlaczego gaz ze zbiorniczka pomocniczego o ciśnieniu p może dostać się do pudła o ciśnieniu P, mimo że $P > p$; mianowicie uwzględniając tę półprzepuszczalność otworów — podczas wtłaczania gazu pod ciśnieniem cząstkowem p do pudła, nie uwzględniamy niejako ciśnienia innych gazów w pudle, a tylko p — gazu danego (względnie $p - \delta p$, gdzie δp jest bardzo małe). Oczywiście z punktu widzenia hydromechaniki jest to niemożliwe. Bardzo prosta jest sprawa z wyciskaniem substratów z naczynia reakcyjnego do zbiorniczków pomocniczych, w których panuje ciśnienie cząstkowe danego gazu.

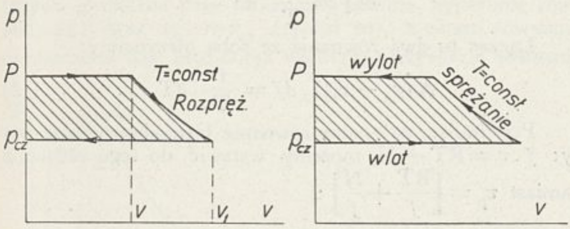
Rozpatrzmy w pudle v a n't H o f f'a reakcję syntezy amonjaku z azotu i wodoru: [5])

$$N_2 + 3 H_2 \rightleftarrows 2 NH_3,$$

przyczem po ustaleniu się równowagi ciśnienia cząstkowe gazów są p_{N_2}, p_{H_2} i p_{NH_3}. Jeśli reakcja przebiega z lewa na prawo, to sam przebieg reakcji wyobrażamy sobie w sposób następujący. Z wielkich zbiorników o określonem ciśnieniu P (które zwykle bywa równe ciśnieniu, panującemu w pudle) w stałej temperaturze T gazy N_2 i H_2 wchodzą do motorów (podobnie do tego, jak para wodna wchodzi do maszyny parowej), nie posiadających prze-

[5]) W taki sam sposób można rozpatrywać każdą reakcję chemiczną w układzie gazowym.

strzeni szkodliwych i tarcia, poruszają je (rozprężając się w cylindrze od ciśnienia P do cząsteczkowego $p_{cz} + \delta p$) i przechodzą (analogicznie do pary odlotowej maszyny parowej) do zbiorniczków pomocniczych, w których pierwotne ciśnienie p_{cz} wzrośnie wskutek tego o niewielkie wartości δp_{H_2}. Praca rozprężania każdego gazu w silniku może być wyrażona wykresem; będzie to praca użytkowa: $(-L) = -\int_{p}^{P} v \, . \, dp$, oddana przez silnik. Ponieważ rozprężanie to jest izotermiczne (cały układ jest w temperaturze T), więc dla gazu doskonałego pole pracy jest równe (rycina 4).



Ryciny 4 i 5. Wykres pracy silnika i sprężarki.

$$L = \int v \, . \, dp = \int p \, . \, dv = W,$$

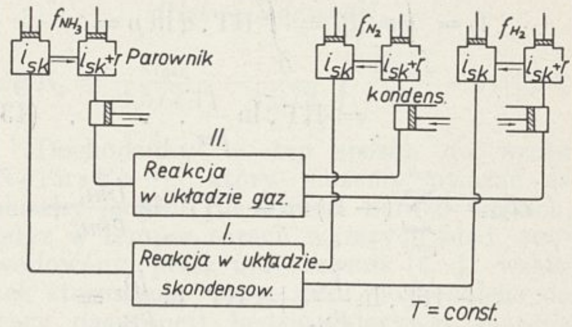
$$L = P \, . \, v + \int_{v}^{v_1} P \, . \, dv - p \, . \, v_1 = \int_{v}^{v_1} P \, . \, dv \quad . \quad (10)$$

= pracy sił zewnętrznych W.

Analogicznie do pracy silnika (rycina 4) dla sprężarki będziemy mieli pracę techniczną, zużytą na izotermiczne sprężanie (rycina 5).

Równocześnie gdy w zbiornikach pomocniczych wzrosną ciśnienia cząstkowe azotu i wodoru, sprężarka usunie z odpowiedniego zbiorniczka pomocniczego pewną, równoważną ilość NH_3 i prześle do odpowiedniego dużego zbiornika. Wtedy wskutek różnicy ciśnień osmotycznych z pudła przejdzie do zbiorniczka pomocniczego ($2NH_3$), zaś (N_2) i ($3H_2$) — ze zbiorników pomocniczych do pudła, a ponieważ w ogólnej masie gazów azot i wodór weszły na miejsce amonjaku, zatem reakcja pójdzie w kierunku syntezy NH_3. Działanie motorów i sprężarek jest tak obliczone, że w jednakowych odstępach czasu przechodzą ilości gazu, odpowiadające równaniu stechjometrycznemu, przyczem przechodzenie gazów odbywa się małemi porcjami tak, że nie odbija się to zupełnie na ciśnieniu P, panującem w zbiornikach. Wywiązujące się (jak w przypadku syntezy NH_3) lub pobierane przez pudło (rozkład NH_3) ciepło reakcji w porównaniu z pojemnością pudła jest nieznaczne i nie wpływa na zmianę temperatury T; zresztą pozostaje niezwłocznie usunięte lub doprowadzone przez regulator temperatury. Podobnie można przeprowadzić każdy proces w pudle van't Hoff'a w kierunku odwrotnym; zamieniamy tylko wtedy sprężarki na silniki, a silniki na sprężarki.

Po wyjaśnieniu zasady działania pudła van't Hoff'a możemy wykonać następujące doświadczenie myślowe. Wielkie zbiorniki, w których znajdują się reagenty w stanie skondensowanym pod ciśnieniem P (dla uproszczenia przyjmujemy P = f, prężności pary nasyconej danego reagentu w temperaturze doświadczenia T), połączone są z dwoma pudłami van't Hoff'a (rycina 6) w ten sposób, że raz reakcję wykonujemy w układzie skondensowanym, drugi raz — w kierunku odwrotnym w układzie gazowym, a mianowicie produkty reakcji pierwotnej przeprowadzamy w stan pary pod ciśnieniem f



Rycina 6. Porównanie pracy maksymalnej układu gazowego i skondensowanego.

i rozprężamy do ciśnień cząstkowych p_{cz} w pudle, a następnie pierwotne substraty po sprężeniu do odpowiednich ciśnień f na krzywej granicznej — kondensujemy, powracając do tego samego stanu wyjściowego.

Ponieważ wykonaliśmy izotermiczny obieg zamknięty, więc praca maksymalna, wykonana w układzie gazowym, musi być równa pracy w układzie skondensowanym.

Pracę maksymalną układu skondensowanego można wyrazić przez rozwinięte równanie Helmholtz'a dla układu skondensowanego[6]).

$$a_{sk} = Usk - \int_{0}^{T} \frac{dUsk}{T} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

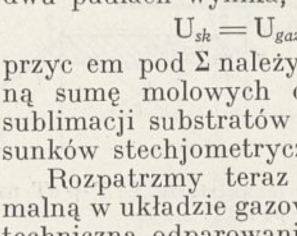
przyczem pod Usk rozumie się ciepło reakcji dla zbiorników (analogicznie dalej U_{gaz}).

Z bilansu energietycznego reakcji w obydwu pudłach wynika, że dla syntezy:

$$U_{sk} = U_{gaz} - \Sigma r \, , \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

przyczem pod Σ należy rozumieć algebraiczną sumę molowych ciepeł parowania lub sublimacji substratów i produktów dla stosunków stechjometrycznych.

Rozpatrzmy teraz bliżej pracę maksymalną w układzie gazowym. Ponieważ praca techniczna odparowania równa się 0, zatem należy tu uwzględnić tylko pracę techniczną rozprężania i sprężania reagentów w granicach prężności par nasyconych f i ciśnień cząstkowych p_{cz} (rycina 7), przyjmując u-



Rycina 7. Praca techniczna gazu w niskich temperaturach.

[6]) W. Schüle, Thermodynamik. II, str. 195, (1920).

proszczenia, że w procesie 2 — 3 mamy do czynienia z gazami doskonałemi, co będzie słuszne, jeśli temperaturę doświadczenia T weźmiemy dostatecznie niską.

$$L = \int_{f}^{p_{cz}} v \,.\, dp = \int_{f}^{p_{cz}} RT \,.\, d \ln p =$$

$$= RT \,.\, \ln \frac{f}{p_{cz}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$a_{gaz} = \sum_{prod}^{sub} (-L) = -2RT \,.\, \ln \frac{f_{NH_3}}{p_{NH_3}} +$$

$$+ RT \,.\, \ln \frac{f_{N_2}}{p_{N_2}} + 2RT \,.\, \ln \frac{f_{H_2}}{p_{H_2}} =$$

$$= RT \,.\, \ln \frac{p_{NH_3}^{\,2}}{p_{N_2} p_{H_2}^{\,3}} + RT \,.\, \ln \frac{f_{N_2} \,.\, f_{H_2}^{\,3}}{f_{NH_3}} =$$

$$= RT \,.\, \ln K_p + RT \,.\, \Sigma \ln f \quad . \quad . \quad (14)$$

Ponieważ

$$a_{gaz} + (-a_{sk}) = 0 \quad . \quad . \quad (15)$$

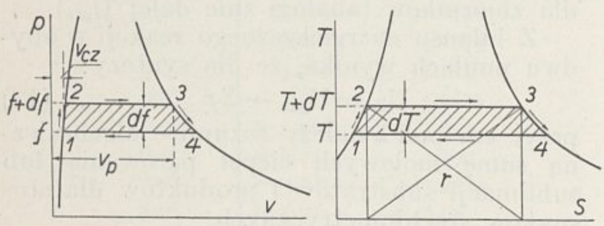
zatem

$$RT \,.\, \ln K_p + RT \,.\, \Sigma \ln f =$$

$$= U_{sk} - T \,.\, \int_{0}^{T} \frac{dU_{sk}}{T} \quad . \quad . \quad (15a)$$

Prężności f wyliczyć możemy zapomocą równania Clapeyrona-Clausiusz'a.

Rozpatrzmy mianowicie na wykresie p — v (rycina 8) i T — S (rycina 9) następującą przemianę zamkniętą[7]):



Ryciny 8 i 9. Parowanie w temperaturze T i T + dT na wykresie pv i RT.

W punkcie 1 na krzywej granicznej cieczy mamy 1 mol cieczy pod ciśnieniem, odpowiadającem prężności pary f w temperaturze doświadczenia T, o objętości v_{cz}; ciecz podgrzewamy o dT, doprowadzając pewną ilość ciepła, w ten sposób, żeby stan jej przesunął się do punktu 2 również na krzywej granicznej; prężność jej zatem musi wzrosnąć o pewną wartość df; pod tą prężnością $f + df$ i w stałej temperaturze T + dT odparujmy ciecz, aż do punktu 3 na krzywej granicznej pary, a następnie tę suchą parę nasyconą o objętości v_p chłodzimy do temperatury początkowej T również po krzywej granicznej wskutek tego osiągnie też prężność początkową f (punkt 4). Teraz parę kondensujemy izotermiczno-izobarycznie, aż osiągnie początkowy stan cieczy.

[7]) W. Schüle, Thermodynamik, I. str. 500 (1921,)

Obydwa pola są równoważne, przyczem na rycinie 8 przedstawia ono wykonaną przez obieg pracę techniczną, a na rycinie 9 — ciepło, zużyte na tę pracę.

Praca ta po odrzuceniu wielkości drugiego rzędu wyrazi się wzorem[8]).

$$dL = A \,.\, (v_p - v_{cz}) \,.\, df \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Z drugiej strony pole na wykresie T — S (też po odrzuceniu wielkości II-go rzędu) będzie równe:

$$dQ = \frac{r}{T} \,.\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Łącząc te dwa równania ze sobą otrzymamy:

$$A\,(v_p - v_{cz}) \,.\, df = \frac{r}{T} \,.\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Przyjmując, że znamy równanie termodynamiczne pary: $f \,.\, v = RT + N$ możemy wstawić do tego równania zamiast $v_p = \left[\frac{RT}{f} + \frac{N}{f}\right]$:

$$A \,.\left[\frac{RT}{f} + \frac{N}{f} - v_{cz}\right] . \, df = \frac{r}{T} \,.\, dT \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$\frac{ART \,.\, df}{f} + \frac{A \,.\, N}{f} \,.\, df - A \,.\, v_{cz} \,.\, df = \frac{r}{T} \,.\, dT$$

$$\frac{df}{f} = d \ln f = \frac{r}{RT^2} \,.\, dT - \frac{N \,.\, df}{RT \,.\, f} + \frac{v_{cz} \,.\, df}{RT} \quad (19\,a)$$

Znaczenie tego wzoru ujawnia się dopiero w formie całkowej:

$$\int_{f_0}^{f} d \ln f = \int_{T_0}^{T} \frac{r}{RT^2} \,.\, dT - \int_{f_0}^{f} \frac{N \,.\, df}{RTf} + \int_{f_0}^{f} \frac{v_{cz} \,.\, df}{RT} \,.$$

Całkować to wyrażenie możemy, gdyż lewa jego strona jest różniczką zupełną. Całka ze znakiem T odpowiada określonej temperaturze T.

$$\ln f = \ln f_0 + \left[\int \frac{r}{RT^2} \,.\, dT\right]^{T} - \left[\int \frac{N \,.\, df}{RTf} - \int \frac{v_{cz} \,.\, df}{RT}\right]^{f} -$$

$$- \left[\int \frac{r}{RT^2} \,.\, dT\right]^{T_0} + \left[\int \frac{N \,.\, df}{RT \,.\, f} - \int \frac{v_{cz} \,.\, df}{RT}\right]^{f_0} . \quad (20)$$

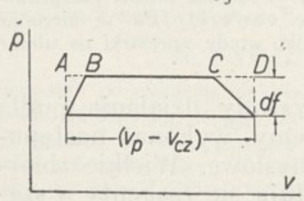
Jeżeli za dolną granicę całkowania przyjmiemy temperaturę bardzo niską w pobliżu $0^0 K$, w której f_0 jest bardzo małe, to dla takiego stanu możemy przyjąć stan gazu doskonałego $pv = RT$ t. j. $N = 0$ oraz v_{cz} jako zbyt małą w porównaniu z v_p odrzucić

$$\ln f = \ln f_0 + \left[\int \frac{r}{RT^2} \,.\, dT\right]^{T} -$$

$$\left[\int \frac{N \,.\, df}{RT \,.\, f} - \int \frac{v_{cz} \,.\, df}{RT}\right]^{f} - \left[\int \frac{r}{RT^2} \,.\, dT\right]^{T_0} \quad . \quad . \quad (20\,a)$$

[8]) Odrzucamy pola z trójkątów (rycina 8 a), będące wielkościami II-go rzędu, gdyż

$$AB = \frac{\partial v_{cz}}{\partial f} \,.\, df \text{ i } CD = \frac{\partial v_p}{\partial f} \,.\, df$$



Rycina 8 a.

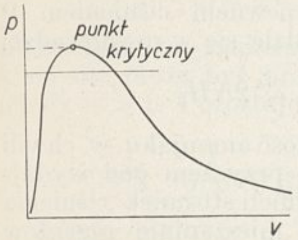
są wielkościami nieskończenie małemi I-go rzędu, a pole trójkątów:

$$\left(\frac{AB}{2} + \frac{CD}{2}\right) . \, df$$

jest nieskończenie małą wielkością II-go rzędu.

Za dolną granicę całkowania nie możemy przyjąć temperatury $T = 0^0K$, gdyż w samym zerze zjawiska się zamazują.

Wszyscy autorowie w swych uproszczeniach nad równaniem Clapeyrona-Clausiusza idą dalej: mianowicie przyjmują, że i w dalszych odległościach od temperatury zera absolutnego do pary nasyconej stosują się prawa gazów doskonałych oraz że v_{cz} można zawsze opuścić (np. dla wody pod ciśnieniem 1 *atm* $v_{cz} = 1l$, a $v_p = ok$ 1700 l). Założenia rozumie się niesłuszne, gdyż im bardziej zbliżamy się do punktu krytycznego, tem krzywa graniczna pary mniej przypomina hyperbolę równoboczną oraz $v_p \longrightarrow v_{cz}$ (rycina 10), a zatem równanie uproszczone daje błąd coraz większy. Oczywiście równanie



Rycina 10. Granice stosowalności równania Nernst'a.

jest słuszne tylko dla prężności pary na krzywej granicznej i nawet w pobliżu punktu krytycznego nie może być bezwzględnie stosowane.

Napiszmy równanie Clapeyrona-Clausiusza w formie uproszczonej, opuszczając wyrazy v_{cz} i N, charakteryzujący parę nasyconą według równ. van der Waals'a.

$$\ln f = \left[\int \frac{r}{RT^2} \cdot dT\right]^T + \ln f_0 - \left[\int \frac{r}{RT^2} \cdot dT\right]^{T_0} \quad (20\ b)$$

$$\ln f = \left[\int \frac{r}{RT^2} \cdot dT\right]^T + i \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (21)$$

gdzie

$$i = \ln f_0 : \left[\int \frac{r}{RT^2} \cdot dT\right]^{T_0} \quad . \ . \ . \quad (21\ a)$$

Stała całkowania uproszczonej formy równania Clapeyrona-Clausiusza i została przez chemików nazwana „konwencjonalną stałą chemiczną". Metodę obliczania i, podaną i wprowadzoną w użycie przez Nernst'a[9]) z braku miejsca opuszczam, a cytuję tylko według podręcznika prof. Świętosławskiego (III, str. 355) stałe konwencjonalne dla interesujących mnie gazów:

$H_2 = 1{,}6$, $N_2 = 2{,}6$, $NH_3 = 3{,}3$.

Równanie (21) można nieco uprościć:

$$\ln f = \frac{1}{R}\int \frac{r \cdot dT - T \cdot dr + T \cdot dr}{T^2} + i =$$

$$= -\frac{r}{RT} + \frac{1}{R} \cdot \int \frac{dr}{T} + i \quad . \quad (21\ b)$$

Wstawmy to równanie do (15 a):

$$RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \Sigma\left(-\frac{r}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{dr}{T} + i\right) =$$

$$= Usk - T \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{dUsk}{T}$$

$$RT \cdot \ln K_p = Usk + \Sigma r -$$

$$- T\int_{T_0}^{T} \frac{dUsk}{T} - T\int \frac{\Sigma dr}{T} - RT \cdot \Sigma i$$

9) W. Schüle, l. c. II str. 122. (1920),

$$\ln K_p = \frac{U_{gaz}}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{dU_{gaz}}{T} - \Sigma i \ . \quad (22)$$

gdyż

$$Usk + \Sigma r = U_{gaz} ,$$

a

$$dUsk + \Sigma dr = dU_{gaz}$$

$$\log K_p = \frac{U_{gaz}}{4{,}572\,T} - \frac{1}{4{,}572}\int_{T_0}^{T} \frac{dU_{gaz}}{T} - \Sigma i \quad (22\ a)$$

Dochodzimy w ten sposób do wzoru Nernst'a[10]), który możemy uważać za słuszny jedynie dla ciśnień bardzo niskich, gdyż w temper turach wyższych błąd, spowodowany, przez uproszczenia (t. j. wskutek stosowania praw gazu doskonałego do pary nasyconej) będzie odgrywał znaczną rolę. Natomiast w żadnym razie wzór ten nie może być stosowany do ciśnień wyższych od krytycznego jednego z poszczególnych reagentów, gdyż sprzeciwia się to metodzie wyprowadzenia.

Zastosujemy wzór ten do obliczania K_p^1 dla syntezy NH_3 pod ciśnieniem 1 *atm* oraz orjentacyjnie dla 10 *atm*, przyczem błąd będzie już duży, gdyż ciśnienie krytyczne wodoru wynosi 12,8 *atm*.

Sposób obliczania całki $\int \frac{dU}{T}$ podałem na początku, a więc posiadamy wszelkie dane do obliczania $\log K_p$. Na rycinie 2 mamy również naniesione $\Sigma c_p = f(\log T)$ dla 10 *atm*. Planimetrując pole pod krzywą otrzymamy $\int \frac{dU}{T}$. Wyniki planimetrowania dla 1 *atm* zawiera tablica 2; dla 10 *atm* tablica 7.

TABLICA 7.

Granica całk. w ^0K.	$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T}$
1^0— 100^0	20,6313
100^0— 200^0	3,1312
200^0— 300^0	1,9060
300^0— 400^0	1,3594
400^0 – 500^0	0,9995
500^0— 600^0	0,725
600^0— 700^0	0,55
700^0— 800^0	0,3925
800^0— 900^0	0,2525
900^0—1000^0	0,1375
1000^0—1100^0	0,0325
1100^0—1200^0	— 0,0625

Tablica 8 zawiera $\frac{1}{4{,}572}\int_{1}^{T} \frac{dU}{T}$ dla 1 *atm* i 10 *atm*.

10) Analogiczny wzór u Schüle'go, l. c. II, str. 200, wyprowadzony na innej, bardziej zawiłej drodze.

TABLICA 8.

Temp. w ^0K	1 *atm*	10 *atm*
100^0	4,533	4,513
200^0	5,222	5,1974
300^0	5,6524	5,6143
400^0	5,956	5,9116
500^0	6,175	6,1302
600^0	6,334	6,2899
700^0	6,454	6,4102
800^0	6,54	6,4961
900^0	6,5953	6,5513
1000^0	6,625	9,5813
1100^0	6,6325	6,5885
1200^0	6,6188	6,5748

Tablica 9 zawiera $\frac{U}{4{,}572\,T}$ dla 10 *atm*, pr.yczem wartości na U wzięto z wyliczeń[1]).

TABLICA 9.

Temp.	$\frac{U}{4{,}5725}$
100^0	22,3075
200^0	11,6481
300^0	8,1073
400^0	6,3375
500^0	5,3660
600^0	4,53595
700^0	4,0042
800^0	3,5843
900^0	3,23904
1000^0	2,9438
1100^0	2,6835
1200^0	2,4470

Wartości $\frac{U}{4{,}572\,T}$ dla 1 *atm* zawiera tablica 3.

Pozostaje jeszcze obliczyć Σi:

$$\Sigma i = \frac{-3\,.\,1{,}6 - 2{,}6 + 2\,.\,3{,}3}{2} = -0{,}4$$

gdyż liczymy log K_p na 1 *mol* tworzonego NH_3.

Tablica 10 zestawia log K_p dla 1 i 10 *atm*, wyliczone podług wzoru Nernst'a (22a).

TABLICA 10.

^0K	1 *atm*	10 *atm*
100^0	18,054	18,1945
200^0	6,768	6,8507
300^0	2,8258	2,8930
400^0	0,768	0,8259
500^0	— 0,419	— 0,3642
600^0	— 1,406	— 1,35395
700^0	— 2,056	— 2,006
800^0	— 2,561	— 2,5118
900^0	— 2,9599	— 2,91226
1000^0	— 3,284	— 3,2375
1100^0	— 3,551	— 3,505
1200^0	— 3,7733	— 3,7278

3. Obliczenie wydajności amonjaku w zależności od ciśnienia.

Jeżeli założymy, że reagujące gazy stosują się do praw gazów doskonałych i pod wyższemi ciśnieniami, to wtedy stała równowagi K_p zależy tylko od temperatury, a nie od ciśnienia, panującego w naczyniu reakcyjnem. Założenie to w swych następstwach pozwoli nam obliczyć i $K_p = f(P)$ dla gazów rzeczywistych i to z pewnem dość bliskiem przybliżeniem.

Niech więc pod pewnem ciśnieniem P układ reagujący znajdzie się w równowadze:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Oznaczmy wydajność amonjaku w chwili równowagi przez x, przyczem pod wydajnością będziemy rozumieli stosunek ciśnienia cząstkowego NH_3 w mieszaninie regentów do P ciśnienia sumarycznego: $x = p_{NH_3}/P$ (dla gazów doskonałych stosunek ten możemy zastąpić przez objętości). Ponieważ założyliśmy stan gazów doskonałych, przeto x jest proporcjonalne do objętości utworzonego NH_3 czyli $100x$ będzie dawało wydajność NH_3 w procentach objętościowych.

Jeśli sumę ciśnień (lub objętości) wszystkich trzech reagujących gazów przyjmiemy za jedność, to na ciśnienie azotu i wodoru przypadnie $1 - x$. Ponieważ w mieszaninie znajdują się one w stosunku stechjometrycznym $N_2 : H_2 = 1 : 3$ i tak je się zwykle w technice do syntezy bierze (gdyż jak wykażemy niżej, wydajność NH_3 dla stosunków stechjometrycznych jest największa), przeto ciśnienia cząstkowe reagujących gazów będą:

$$NH_3: \quad p_{NH_3} = x\,.\,P \quad . \; . \; . \; . \quad (23)$$

$$N_2: \quad p_{N_2} = \frac{1-x}{4}\,.\,P \quad . \; . \; . \quad (24)$$

$$H_2: \quad p_{H_2} = \frac{3}{4}(1-x)\,.\,P \quad . \quad (25)$$

Stała równowagi K_p będzie teraz li tylko funkcją wydajności amonjaku x:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}{}^3} = \frac{x^2\,.\,P^2}{\frac{1-x}{4}P\,.\left(\frac{3}{4}\right)^3.\,(1-x)^3.P^3} =$$

$$= \frac{4^4\,.\,x^2\,.\,P^2}{(1-x)^4\,.\,3^3\,.\,P^4} = \frac{x^2\,.\,9{,}48}{P^2(1-x)^4} \quad . \quad . \quad (26)$$

Ponieważ operujemy gazami doskonałemi więc K_p nie zależy od ciśnienia P, wobec tego równanie (26) możemy rozwiązać względem x w zależności od ciśnienia sumarycznego P t. zn. obliczyć wydajność NH_3 pod różnemi ciśnieniami w stałej temperaturze.

Oznaczmy:

$$K_p/9{,}48 = k^2,$$

wtedy:

$$k = \frac{x}{P(1-x)^2} \text{ [11]) } \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

$$x = 1 + \frac{1}{2kP} \pm \frac{\sqrt{4kP+1}}{2kP} \quad . \quad . \quad (28)$$

Ponieważ z samej definicji x jako wydajności wynika, że zawiera się ono w granicach:

$$0 \leqslant x \leqslant 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

zatem wzór ze znakiem + przed pierwiastkiem nie może być brany pod uwagę, gdyż wtedy $x > 1$. Pozostaje więc tylko:

$$x = 1 + \frac{1}{2kP} - \frac{1}{2kP} \cdot \sqrt{4kP+1}. \quad (28\,a)$$

Zastanówmy się na zasadzie tego wzoru dla x, co się będzie działo z wydajnością, gdy P wzrasta. W tym celu bierzemy pochodną:

$$\frac{dx}{dP} = \frac{1}{2kP}\left(\frac{2kP+1}{\sqrt{4kP+1}} - 1\right) \quad . \quad . \quad (30)$$

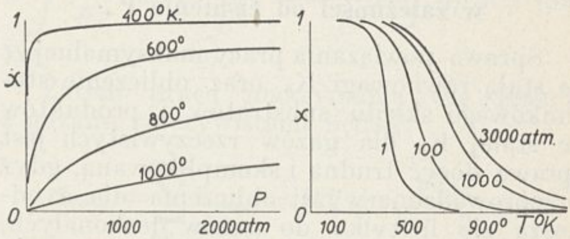
Ponieważ stwierdziliśmy ze wzoru (27), że x wzrasta ze wzrostem P[12]), przeto $dx/dP > 0$. Zobaczmy przy jakich wartościach P to nastąpi:

$$\frac{2kP+1}{\sqrt{4kP+1}} - 1 > 0$$

i po przekształceniu:

$$4^2 k P^2 > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Wniosek: przy każdej wartości k wydajność amonjaku x wzrasta wraz z ciśnieniem.



Ryciny 11 i 12. Wydajność amonjaku w zależności od ciśnienia i temperatury.

Bliższe badanie $x = f(P)$ nie wykazuje nic charakterystycznego (ani ekstremum, ani punktu przegięcia) oprócz asymptoty dla $x = 1$.

Przeprowadzone obliczenia zapomocą wzoru (28a) (dla K_p, wziętych z tablicy 6) podaje tablica 11.

Dane w tablicy 11, wykreślone na osiach x — P oraz x — T przedstawiają wykresy na rycinach 11 i 12[13]).

Z tablicy i wykresów widać wyraźnie, że wydajność amonjaku wzrasta ze wzrostem ciśnienia, a maleje ze wzrostem temperatu-

TABLICA 11.

Wydajności NH_3 w zależności od ciśnienia w procentach objętościowych.

P *atm*	100°*K*	200°*K*	300°*K*	400°*K*	500°*K*	600°*K*	700°*K*	800°*K*	900°*K*	1000°*K*	1100°*K*	1200°*K*
1	—	—	94,70	50,71	8,9	1,35	0,31	0,12	0,1	—	—	—
10	99,9999	99,9672	97,973	80,289	39,29	16,13	3,0	1,0	0,375	0,24	0,1	0,05
20	—	—	—	85,62	50,21	18,43	5,7	2,0	1,1	0,38	0,23	0,15
50	—	—	—	90,40	65,06	32,0	11,24	4,3	1,8	1,05	0,47	0,25
100	99,99	99,9896	99,5173	93,28	73,02	43,77	19,9	8,18	3,7	2,4	1,4	0,59
200	—	—	—	95,27	80,56	55,30	30,17	14,25	6,76	3,6	1,9	1,07
300	—	—	—	96,06	83,81	61,51	36,64	19,06	9,53	4,75	3,8	1,7
500	99,99	99,9973	99,7104	96,94	87,21	68,53	45,2	26,29	14,23	7,45	4,3	2,1
800	—	—	—	97,57	89,74	73,69	53,52	33,90	19,87	11,02	6,56	3,9
1000	99,99	99,9987	99,9796	97,82	90,76	75,49	57,08	37,65	23,19	12,72	8,16	5,1
2000	—	—	—	98,46	93,38	82,72	67,07	49,42	33,84	20,86	14,03	9,29
3000	—	—	—	98,73	94,56	84,80	71,99	56,08	40,73	27,46	22,7	12,93

11) Z tego wyrażenia: $\frac{x}{(1-x)^2} = k\,.\,P$ widać odrazu, że jeśli P wzrasta to i x musi odpowiednio wzrastać. Wniosek ten ważny dla dalszej analizy matematycznej.

12) Że dx/dP nie może być < 0, to wynika z analizy matematycznej. Mianowicie wtedy musiałoby być:

$$\frac{2kP+1}{\sqrt{4kP+1}} - 1 < 0$$

i dalej

$$4k^2P^2 < 0,$$

-o nie nastąpi przy żadnej wartości na k i P. Zatem -awsze $dx/dP > 0$.

13) Porówn. analogiczny bieg krzywych na zasadzie danych doświadczalnych: rycina 11 według Claude'a w wyd. II, Encyklopedji Ullmana, tom I, str. 402 (także według odnośnika 25), rycina 12 według Fokina, Synteza amonjaku [1930], str. 213.

Jeśli chodzi o kształt krzywych na rycinie 12, to wstawiając do równania (28a) zamiast k jego wartość, wyliczoną z równania Habera na log K_p (odnośnik 22), któr najbliższe są naszym wynikom — otrzymamy:

$$k = \sqrt{\frac{10^{\log K_p}}{9{,}48}}$$

Badając wtedy równanie (28a) drogą analityczną, którąe tu opuszczam, bo jest zbyt długa i zawiła, stwierdzimy, że x posiada dwie wartości graniczne 1 i 0 oraz na wykresie x — T punkt przegięcia.

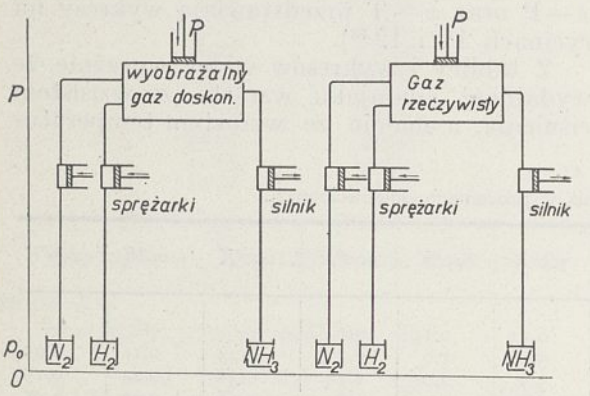
ry. Doprowadza to nas do ważnego wniosku, że podwyższenie ciśnienia i obniżenie temperatury są korzystne, gdyż przesuwają równowagę na korzyść wydajności NH_3.

4. Stała równowagi K_p (wydajność x) gazów rzeczywistych w zależności od ciśnienia P.

Sprawa powiązania pracy maksymalnej $\mathfrak{a}$ ze stałą równowagi K_p oraz obliczenie stosunkowego składu substratów i produktów ze stałej K_p dla gazów rzeczywistych jest sprawą dosyć trudną i skomplikowaną, gdyż przeprowadzone wyżej obliczenia dla x odnoszą się li tylko do gazów doskonałych, gdy K_p jest tylko $f(T)$. Spróbujmy jednak i te zależności dla gazów rzeczywistych ująć we wzory matematyczne, posługując się równaniem van der Waals'a.

W tym celu wykonujemy następujące doświadczenie myślowe, posługują się dwoma pudłami van't Hoff'a, w sposób analogiczny do podanego wyżej.

W przestrzeni o stałej temperaturze T (rycina 13) mamy dwa pudła: każde z nich



Rycina 13. Porównanie pracy maksymalnej gazu doskonałego i rzeczywistego.

pod ciśnieniem sumarycznem P. W zbiornikach, łączących się z jednem pudłem mamy gazy doskonałe, — z drugiem — rzeczywiste, przyczem w zbiornikach tych panuje tak małe ciśnienie $p_0 \rightarrow 0$, pod którem różnica między gazem doskonałym, a rzeczywistym jest znikomo mała, że można przyjąć termodynamiczny stan początkowy obydwu rodzajów gazów za jednakowy. Zatem różnice wystąpią dopiero podczas sprężania (względnie rozprężania) poszczególnych reagentów od ciśnienia p_0 do p_{cz}, pod któremi dany gaz znajduje się w pudle: gaz doskonały stosować się będzie do praw gazu doskonałego, rzeczywisty — do własnych praw (wyrażonych np. przez równanie van der Waals'a). Doświadczenie to pozwoli nam połączyć pracę maksymalną $\mathfrak{a}$ reakcji gazu rzeczywistego ze stałą równowagi K_p.

Wiemy, że praca techniczna gazu, który podlegałby prawom gazów doskonałych w procesie izotermicznym (T = const.) byłaby:

$$dL = A \,.\, v \,.\, dp\,,$$

$$L = \int_{p_0}^{p_{cz}} A \,.\, v\, dp = A \,.\int_{p_0}^{p_{cz}} \frac{RT}{p} \,.\, dp =$$

$$= A \int_{p_0}^{p_{cz}} RT \,.\, d\ln p = ART \,.\, \ln \frac{p_{cz}}{p_0} \qquad (32)$$

Ponieważ praca maksymalna w izotermicznym procesie odwracalnym jest algebraiczną sumą prac użytkowych reagentów[14]), więc:

$$\mathfrak{a}_{dosk.} = \sum_{prod.}^{sub.} (-L) = RT \,.\, \Sigma \ln \frac{p_{cz}}{p_0} \qquad (33)$$

Dla reakcji syntezy NH_3:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3\,,$$

gdy ciśnienia cząstkowe są: p_{N_2}, p_{H_2} i p_{NH_3}.

$$\mathfrak{a}_{dosk.} = RT \,.\, \ln \frac{p_{NH_3}^{\ 2}}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^{\ 3}} + RT \,.\, \ln p_0^{\ 2} =$$

$$= RT \,.\, \ln K_{p\,dosk.} + RT \,.\, \ln p_0^{\ 2} \,. \quad . \quad (34)$$

Praca techniczna gazu rzeczywistego będzie już inna, gdyż pod tem samem wyższem ciśnieniem cząstkowem będzie miał inną objętość cząstkową (albo taką samą objętość jak gaz doskonały, lecz pod innem ciśnieniem cząstkowem), więc:

$$p_{cząst.\,dosk.} \neq p'_{cząst.\,rzecz.} \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

właśnie wskutek zmiany objętości.

$$L_{rzecz.} = \int_{p_0}^{p'_{cz}} v_{rzecz.} \,.\, dp = \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{RT + N}{p} \,.\, dp =$$

$$= \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{RT}{p} \,.\, dp + \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{N}{p} \,.\, dp \quad . \quad . \quad (36)$$

Jeżeli za podstawę weźmiemy równanie van der Waals'a:

$$pv = RT + b \,.\, p - \frac{a\,(v-b)}{v^2}\,,$$

$$N = b \,.\, p - \frac{a\,(v-b)}{v^2}\,,$$

$$\frac{N}{p} = b - \frac{a\,(v-b)}{p \,.\, v^2}\,.$$

---

[14]) Według wykładów Cz. Grabowskiego w odczycie, wygłoszonym na posiedzeniu P. T. Ch. w dn. 11/I 1934 r.

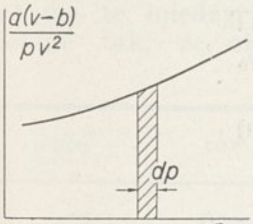
$$L_{rzecz.} = \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{RT}{p} \, . \, dp + \int_{p_0}^{p'_{cz}} b \, . \, dp -$$

$$- \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{a(v-b)}{p \, . \, v^2} \, . \, dp = RT \, . \ln \frac{p'_{cz}}{p_0} +$$

$$+ b(p'_{cz} - p_0) - \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{a(v-b)}{pv^2} \, . \, dp =$$

$$= L_{dosk.} \Big|_{p_0}^{p'_{cz}} + \beta \text{ (poprawka)} \quad . \quad . \quad (37)$$

Ostatnią całkę możemy obliczyć sposobem graficznym: na osi rzędnych odkładamy $\frac{a(v-b)}{pv^2}$, na odciętych — ciśnienia p; pole pod krzywą przedstawia nam tę całkę.

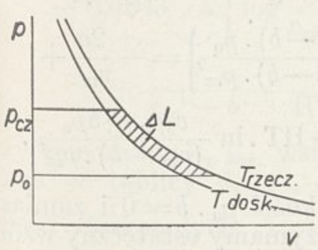


Rycina 14.
Graficzny sposób obliczania całki
$\int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{(a v - b)}{pv^2} \, . \, dp$.

Według W. Schottky'ego[15]) na różnicę prac technicznych gazu rzeczywistego i doskonałego można napisać wzór:

$$\Delta L = \int_{p_0}^{p} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp =$$

$$= \int_{p_0}^{p} v_{rzecz.} \, . \, dp - \int_{p_0}^{p} v_{dosk.} \, . \, dp \quad . \quad . \quad (38)$$



Rycina 15. Różnica między pracą techniczną gazu rzeczywistego i doskonałego.

Jeśli zastosujemy do tego wzoru równanie van der Waals'a, to otrzymamy poprawkę, analogicznąj ak w równaniu (37).

$$v_{rzecz.} = \frac{R \, . \, T}{p} + b - \frac{a(v-b)}{pv^2},$$

15) Thermodynamik, str. 278, Berlin, 1929.

$$\Delta L = \int_{p_0}^{p_{cz}} \left[\frac{RT}{p} + b - \frac{a(v-b)}{pv^2} \right] . \, dp -$$

$$- \int_{p_0}^{p_{cz}} \frac{RT}{p} \, . \, dp = \int_{p_0}^{p_{cz}} \left[b - \frac{a(v-b)}{pv^2} \right] . \, dp = \beta \quad (39)$$

Zatem praca maksymalna dla reakcji z gazami rzeczywistemi będzie:

$$a_{rzecz.} = \sum_{sub.}^{prod.} L_{rzecz.} = RT \, . \ln \frac{p'^{\,2}_{NH_3}}{p'_{N_2} \, . \, p_{H_2}^{3}} +$$

$$+ RT \, . \ln p_0^{\,2} + \sum \int_{p_0}^{p_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp =$$

$$= RT \, . \ln K_{p\,rzecz.} + RT \, . \ln p_0^{\,2} +$$

$$+ \sum \int_{p_0}^{p_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp \quad . \quad . \quad (40)$$

Ponieważ reakcje z gazem doskonałym i rzeczywistym prowadzimy w sposób odwracalny w obydwie strony w temperaturze $T = const$, przyczem produkty i substraty są w obydwu wypadkach pod względem termodynamicznym jednakowe, przeto można powiedzieć, że wykonywamy izotermiczny obieg zamknięty, zatem przyrost entropji w obu reakcjach jest jednakowy (czyli różnica: $S'_{rzecz.} - S_{dosk.} = 0$).

$$\Delta S = \sum \frac{Q}{T} = \frac{1}{T} \sum Q = 0,$$

skąd

$$\Sigma Q = 0,$$

a więc i różnica prac technicznych, zużytych na sprężanie (względnie rozprężanie) od p_0 do ciśnień cząstkowych p_{cz} (p_{cz}') jest równa 0. Stąd dalszy wniosek, że prace techniczne, a zatem i prace maksymalne w obydwu wypadkach są jednakowe.

$$a_{rzecz.} = a_{dosk.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

$$RT \, . \ln K_{p\,dosk.} + RT \, . \ln p_0^{\,2} = RT \ln K_{p\,rzecz.} +$$

$$+ RT . \ln p_0^{\,2} + \Sigma \int_{p_0}^{p_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp \, .$$

$$\ln K_{p\,rzecz.} = \ln K_{p\,dosk.} -$$

$$- \frac{1}{RT} \, . \sum \int_{p_0}^{p'_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp \quad . \quad (42)$$

Widzimy więc że na zasadzie tego wzoru możemy obliczyć $K_{p\ rzecz.}$, mając $K_{p\ dosk.}$ (przyczem za stan początkowy p_0 można przyjąć jeszcze np. ciśnienie 1 *atm*, gdzie odchylenia od praw gazu doskonałego nie są jeszcze zbyt duże; $K_{p\ dosk.} = f(T)$). Całą trudność stanowi rozwiązanie całki:

$$\int_{p_0}^{p'_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \, . \, dp = $$

$$= \int_{p_0}^{p'_{rzecz.}} v_{rzecz.} \, . \, dp - \int_{p}^{p'_{dosk.}} v_{dosk.} \, . \, dp \, .$$

Sposób graficzny już podaliśmy. Sposób analityczny przytaczam według Lewisa: [16])

$$\int_{p_0}^{p'_{cz}} v_{rzecz.} \, . \, dp = \int_{v_0}^{v'_{cz}} v \, . \, \frac{\partial p}{\partial v} \, . \, dv \, ,$$

gdyż

$$dp = \left(\frac{\partial p}{dv}\right)_T . \, dv \, ,$$

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \, ;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{(v-b)^2}{RT} + \frac{2\,a}{v^3} \, .$$

Praca techniczna gazu rzeczywistego:

$$\int_{p_0}^{p'_{rzecz.}} v_{rzecz.} \, . \, dp = \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} v \, . \left[\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right] . \, dv =$$

$$= \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} \left[\frac{2a}{v^2} - \frac{RTv}{(v-b)^2}\right] . \, dv$$

$$= \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} \frac{2a}{v^2} \, . \, dv - \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} \frac{RTv}{(v-b)^2} \, . \, dv$$

$$= - \frac{2a}{v_{rzecz.}} + \frac{2a}{v_0} - RT \, . \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} \frac{v}{(v-b)^2} \, . \, dv \, .$$

Ostatni człon całkujemy przez podstawienie:

$$v - b = z \, , \qquad dv = dz \, .$$

$$\int \frac{v}{(v-b)^2} \, . \, dv = \int \frac{z+b}{z^2} \, . \, dz$$

$$= \int \frac{z \, . \, dz}{z^2} + \int \frac{b \, . \, dz}{z^2} = \ln z - \frac{b}{z} + C =$$

$$= \ln (v - b) - \frac{b}{v-b} + C \, .$$

$$L_{rzecz.} = \int_{v_0}^{v'_{rzecz.}} \left[\frac{2a}{v^2} - \frac{RTv}{(v-b)^2}\right] . \, dv = - \frac{2a}{v_{rzecz.}} +$$

$$+ \frac{2a}{v_0} - RT \, . \ln (v'_{rzecz.} - b) + RT \, . \ln (v_0 - b) +$$

$$+ \frac{RTb}{v'_{rzecz.} - b} - \frac{RTb}{v_0 - b} \quad . \quad . \quad (43)$$

Ponieważ granice całkowania: $p_0 \longrightarrow 0$ i $p'_{cząst.}$ zastąpiliśmy przez: v_0 i $v'_{cząst.}$, to $v_0 \longrightarrow \infty$ i dla tej dolnej granicy możemy przyjąć prawa gazu doskonałego:

$$v_0 = \frac{RT}{p_0} \, ,$$

a więc

$$\frac{2a}{v_0} = 0$$

i

$$\frac{RTb}{v_0 - b} = 0 .$$

$$L_{rz} = \int_{p_0}^{p'_{cz}} v_{rzecz.} \, . \, dp$$

$$= - \frac{2a}{v_{rz}} + \frac{RTb}{v_{rz} - b} + RT \, . \ln \frac{v_0 - b}{v_{rz} - b} \, ,$$

$$L_{dosk.} = RT \int_{p_0}^{p'_{cz}} \frac{dp}{p} = RT \, . \ln \frac{p_{cz}'}{p_0} \, ,$$

$$L_{rz} - L_{dosk.} = - \frac{2a}{v_{rz}'} + RT \, . \frac{b}{v_{rz}' - b} +$$

$$+ RT \, . \ln \left\{\frac{(v_0 - b) \, . \, p_0}{(v_{rz}' - b) \, . \, p_{cz}'}\right\} = - \frac{2a}{v_{rz}'} +$$

$$+ RT \, . \frac{b}{v_{rz}' - b} + RT \, . \ln \frac{v_0 p_0 - b p_0}{(v_{rz}' - b) \, . \, p_{cz}'} \, .$$

Odrzucając wielkości $p_0 \, . \, b = 0$ i zamiast $p_0 v_0$ pisząc RT, otrzymamy ostateczny wzór:

$$L_{rz} - L_{dosk.} = RT \, . \ln \frac{RT}{p_{cz}' \, . \, (v_{rz}' - b)} +$$

$$+ \frac{RTb}{v_{rz}' - b} - \frac{2a}{v_{rz}'} \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Wzór ten wyprowadzony został w założeniu, że w zbiornikach mamy bardzo niskie

---

[16]) Levis i Randall, Thermodynamic str. 196. (1923).

ciśnienie początkowe p_0, gdyż tylko wtedy możemy porównać gaz rzeczywisty z doskonałym.

Zapomocą wzoru (45) możemy w sposób czysto rachunkowy obliczać różnicę prac technicznych czy użytkowych gazu doskonałego i rzeczywistego dla dowolnych ciśnień, panujących w naczyniu reakcyjnem.

Jeśli teraz chodzi o stałą $K_{p\, rzecz.}$, to potrafimy ją obliczyć w sposób czysto rachunkowy. Według (42):

$$\ln K_{p\, rzecz.} = \ln K_{p\, dosk.} - \frac{1}{RT} \cdot \Sigma \int_{p_0}^{p'_{cz}} (v_{rzecz.} - v_{dosk.}) \cdot dp = \ln K_{p\, dosk.} - \Sigma \left\{ \ln \frac{RT}{p_{cz}'(v_{cz}' - b)} + \frac{b}{v_{cz}' - b} - \frac{2a}{RTv_{cz}'} \right\} \quad (46)$$

Cała trudność w zastosowaniu tego wzoru do obliczeń polega na tem, że $v'_{cz.\, rzecz.} \neq v'_{cząst.\, dosk.}$, a zatem i $p'_{rzecz.} \neq p_{cz.\, dosk.}$ Lecz wahania te między $p'_{rzecz.}$ i $p_{cz.\, dosk.}$ są nieznaczne tak, że obliczenia wykonujemy,

TABLICA 12.

p *atm*	500⁰ *K*	600⁰ *K*	700⁰ *K*	800⁰ *K*	900⁰ *K*	1000⁰ *K*
1	— 0,968	— 2,741	— 4,0466	— 5,05	— 5,849	— 6,5418
10	— 0,9626	— 2,7358	— 4,0366	— 5,0452	— 5,8444	— 6,5374
100	— 0,781	— 2,573	— 3,8886	— 4,921	— 5,733	— 6,4358
1000	— 0,325	— 2,303	— 3,6166	— 4,998	— 5,556	— 6,2998
3000	— 0,268	— 2,147	— 3,5616	— 4,644	— 5,503	— 6,2478

przyjmując $p_{cz.\, dosk.}$ zamiast p'_{rz} w pierwszem przybliżeniu — wpływ tego założenia na poprawkę będzie prawdopodobnie minimalny, co można sprawdzić — podstawiając $p'_{rzecz.}$, obliczone z $K_{p\, rzecz.}$.

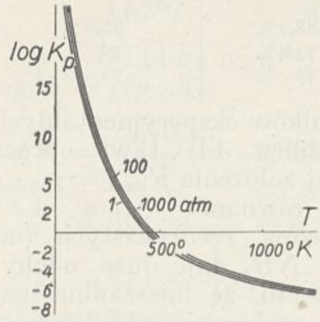
Tablica 12 zestawia $\log K_{p\, rzecz.}$, obliczone ze wzoru:

$$\log K_{p\, rzecz.} = \log K_{p\, dosk.} - 0{,}4343 \cdot \Sigma \left\{ \log \frac{RT}{p_{cz}'(v_{cz}' - b)} + \frac{b}{v_{cz}' - b} - \frac{2a}{RTv_{cz}'} \right\} \quad . \quad . \quad (46a)$$

przyczem za $\log K_{p\, dosk.}$ wzięto $\log K_p'$, zestawione w tablicy 6, p'_{cz} — wzięto jak dla gazów doskonałych z tablicy 11 $\left(p_{N_2} = \left[\frac{1-x}{4}\right] \cdot P \text{ i t. d.}\right)$, v_{cz}' — obliczono z równania van der Waals'a, przyczem stałe miały wartości następujące:

	a	b	*kgcm/1⁰C*	$v_{mol,\ 1\ atm}$
H_2	245 000	26	82,1575	22 429 cm^3
N_2	1 345 000	38,6	82,0586	22 402 cm^3
NH_3	4 180 000	37	80,934	22 095 cm^3

Zależność $K_{p\, rzecz.} = f(p, T)$ na wykresie przedstawia rycina 16.



Rycina 16. Log K_p reakcji syntezy amonjaku w zależności od ciśnienia.

Z tablicy 12 i wykresu widać, że wydajność reakcji gazów rzeczywistych jest wyższa od doskonałych, bowiem $\frac{dK_p}{dp} > 0$.

Obliczone wydajności x dla NH_3 zapomocą wzoru (28a) i tablicy 12 zestawia tablica 13. Tamże wyniki pomiarów bezpośrednich nad wydajnością[17]) amonjaku dla ciśnienia 1000 *atm*.

TABLICA 13.

$p = 1000$ *atm*

x	500⁰ *K*	600⁰ *K*	700⁰ *K*	800⁰ *K*	900⁰ *K*	1000⁰ *K*
doświad.	97,2 %	90,2%	75,0 %	50,0%	25 %	10,6 %
oblicz.	93,53%	81,3%	64,32%	44,6%	27,9%	13,04%

Z tablicy 13 widzimy, że wyniki otrzymane na drodze doświadczalnej i obliczone są do siebie bardzo zbliżone[18]). Jeżelibyśmy nie poprzestali na pierwszem przybliżeniu $p_{cz}' = p_{cz\, dosk.}$, lecz z obliczonych $K_{p\, rzecz.}$, obliczyli $x_{rzecz.}$, $p'_{cz\, rzecz.}$, $v'_{cz\, rzecz.}$ i nową poprawkę na $K_{p\, rzecz.}$, to np. po trzechkrotnem takim cyklu zbliżymy się już prawie całkowicie do danych eksperymentalnych, jak to zestawia tablica 14.

[17]) A. T. Larson, J. Am. Chem. Soc. **46**. 367 [1924].

[18]) Wzór (46a) stosuje do obliczeń $K_{p\, rzecz.}$ W. Schottky, str. 574, zamiast p i v cząstkowych — bierze P i V sumaryczne, wskutek czego otrzymane przez niego x są znacznie większe od doświadczalnych.

TABLICA 14.

x przy 100 atm dla	obliczone	doświadczalnie
600^0 K	88,7%	90,0%
700^0 K	73,4%	75 %
800^0 K	49 %	50 %

Niezgodność wyników eksperymentalnych z obliczonemi (tablica 14) tkwi oprócz wspomnianego wyżej założenia $p'_{rzecz.} = p_{cz\,dosk}$ w zastosowaniu równania van der Waals'a dla gazów rzeczywistych (od którego szczególnie NH_3 daje duże odchylenia) oraz w założeniu, że mieszanina gazów rzeczywistych zachowuje addytywność objętości, gdyż pomiary objętości każdego gazu w mieszaninie N_2, $3H_2$ i $2NH_3$ w zależności od ciśnienia i temperatury nie zostały jeszcze przeprowadzone. Przeprowadzone pomiary dla mieszaniny azot — wodór w Fixed Nitrogen Research Laboratory[19]) wykazały, że przy temperaturach ponad 200^0 C nawet pod bardzo wysokiemi ciśnieniami (do 1000 atm) cząstkowe objętości prawie nie zależą od stosunków w mieszaninie. Obecność amonjaku w mieszaninie zmieni takie stosunki napewno na gorsze, lecz w braku danych eksperymentalnych musimy przyjąć, że addytywność objętości jest zachowana.

5. Wpływ nadmiaru jednego z reagentów na wydajność amonjaku.

Dla stosunków stechjometrycznych reakcji:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

wyprowadziliśmy na stałą równowagi wzór:

$$K_p = \frac{x}{\frac{1}{4}\cdot(1-x)\left(\frac{3}{4}\right)^3(1-x)^3\cdot P^2} \quad . \quad (26)$$

Przypuśćmy, że w mieszaninie nie mamy stosunków stechjometrycznych, lecz:

$$\left.\begin{aligned} &NH_3;\quad x \ldots\ldots\ldots\ldots \\ &H_2;\quad \frac{3\alpha}{4}(1-x),\ \text{gdzie}\ \alpha \gtreqless 1 \ \ldots \\ &N_2;\quad 1-x-\frac{3}{4}\alpha(1-x) = \\ &\quad = (1-x)\left(1-\frac{3}{4}\alpha\right) \ldots\ldots \end{aligned}\right\} (47)$$

Granice zmienności α wynikają już z równania (47):

$$0 < \alpha < {}^3/_4 \ . \ . \ . \ . \ . \ (48)$$

bo jeśli $\alpha = 0$, to ilość wodoru w mieszaninie $= 0$ i mamy sam azot w ilości $1 - x$, a gdy $\alpha = {}^3/_4$, to ilość azotu $= 0$, a mamy tylko wodór w ilości $1 - x$. Oczywiście w obu tych skrajnych wypadkach i $x = 0$ czyli zamiast mieszaniny mamy jeden składnik gazowy.

Oznaczmy jeszcze:

$${}^3/_4\alpha = \beta \ . \ . \ . \ . \ . \ (49)$$

i napiszmy teraz stałą równowagi dla pewnego określonego P = const i temperatury T = const, zatem wtedy i $K_{p\,rzecz.} = \text{const}$.

$$K_p \cdot P^2 = const = C = \frac{x^2}{(1-x)^4\cdot(1-\beta)\cdot\beta^3} =$$

$$= \frac{x^2}{(1-x)^4}\cdot\frac{1}{(1-\beta)\cdot\beta^3} \quad . \ . \ (50)$$

$$C\cdot(1-\beta)\cdot\beta^3 = \frac{x^2}{(1-x)^4},$$

$$C\cdot(1-\beta)\cdot\beta^3 = m^2,$$

$$m^2 = \frac{x^2}{(1-x)^4},\qquad m = \frac{x}{(1-x)^2} \ . \ (51)$$

Widać odrazu z tego równania, że gdy m maleje (lub wzrasta), to i x musi odpowiednio maleć (wzrastać). Zastanówmy się więc nad wartością m, gdy α zmieni się w granicach 0 do ${}^4/_3$.

Wypadek 1.

α	rośnie	$1 \to {}^4/_3$
β	,,	$\frac{3}{4} \to 1$
m^2	maleje	$\frac{27}{256} \to 0$
m	,,	$\sqrt{\frac{27}{256}} \to 0$
x	,,	ze wzrostem α

Wypadek 2.

α	maleje	$1 \to 0$
β	,,	$\frac{3}{4} \to 0$
m^2	,,	$\frac{27}{256} \to 0$
m	,,	$\sqrt{\frac{27}{256}} \to 0$
x	,,	ze spadkiem α.

Analizę wzoru (51) może przeprowadzić w zupełnie analogiczny sposób jak (28):

[19]) J. Am. Chem. Soc. **49** str. 687 i 1955, (1927), **50** 1275 i 1522, (1928).

$$x = 1 + \frac{1}{m} - \sqrt{\frac{2}{m} + \frac{1}{m^2}} =$$

$$= 1 + \frac{1}{m} - \frac{\sqrt{2m+1}}{m} \quad . \; . \; . \quad (52)$$

$$\frac{dx}{dm} = -\frac{1}{m^2} + \frac{m+1}{m^2 \sqrt{2m+1}} \quad . \quad (53)$$

Pochodna jest dodatnia, gdy:

$$\frac{m+1}{\sqrt{2m+1}} - 1 > 0,$$

$$m^2 > 0$$

t. zn. przy każdej wartości m t. zn. funkcja rośnie ze wzrostem m. Ponieważ stwierdziliśmy, że m zawsze maleje niezależnie czy $\alpha \gtreqless 1$, więc i x musi maleć.

Zatem x jest największe przy $\alpha = 1$ czyli przy stosunkach stechjometrycznych. Wyciągamy stąd wniosek, że nadmiar lub niedomiar jednego z substratów odbija się ujemnie na wydajności produktu reakcji. Dlatego też technika syntezy NH_3 w zrozumieniu tego faktu stara się brać do syntezy gazy w stosunkach stechjometrycznych.

6. Zestawienie wzorów na $\log K_p$ dla syntezy NH^3.

Aby porównać wyniki z obliczeń $\log K_d$ (tablice 3, 10 i 12) z danemi literatury — przytoczę szereg wzorów przedewszystkiem dla 1 *atm* i dwa dla ciśnień wyższych (Gillespie i Larson).

1. Haber i Le Rossignol[20])

$$\log K_p = \frac{12000}{4{,}571\,T} - \frac{26{,}93}{4{,}571} = \frac{12000}{4{,}571\,T} - 5{,}891\,.$$

2. Nernst[21])

$$\log K_p = \frac{12000}{4{,}571\,T} - 1{,}75 \log T - 4\,.\,1{,}3.$$

3. Haber[22])

$$\log K_p = \frac{4591}{4{,}571\,T} - \frac{4{,}98}{1{,}985} \,.\, \log T -$$

$$- \frac{0{,}00046}{4{,}571}\,T + \frac{0{,}85\,.\,10^{-6}}{4{,}571}\,T^2 + 2{,}1\,.$$

4. Jeśli dla C_p reagujących gazów przyjmiemy wzory, podane przez Lewis'a[23]), to dla $\log K_p$[22]) otrzymamy wzór:

$$\log K_p = \frac{9500}{4{,}5787\,T} - \frac{4{,}96}{1{,}9885} \log T -$$

$$- \frac{0{,}000575}{4{,}5787}\,T + \frac{0{,}85\,.\,10^{-6}}{4{,}5787}\,T^2 + 1{,}982\,.$$

5. Gillespie[24]) podaje zależność $\log K_p = f(p, T)$

$$\log K_p = \frac{2679{,}35}{T} - 5{,}8833 +$$

$$+ 494{,}38 \frac{p}{T^2} = 0{,}4503 \frac{p}{T}\,.$$

6. Alfred T. Larson[25]) podaje ogólny wzór typu:

$$\log K_p = \frac{\alpha}{T} + \beta \,.\, \log T + \gamma \,.\, T + \delta \,.\, T^2 + C,$$

przyczem spółczynniki te dla różnych ciśnień mają następujące wartości (talica 15).

TABLICA 15.

Ciśn. w *atm.*	α	β	$\delta\,.\,10^{-8}$	γ	c
10	+ 2074,8	— 2,4943	1,8564	0	1,993
50	„	„	„	— 1,256 . 10^—4	2,090
100	„	„	„	„	2,113
300	„	„	„	„	2,206
1000	„	„	„	— 2,6833 . 10^—6	4,473

7. W. Schottky (str. 570) dla reakcji syntezy podaje wzór (przeliczyłem go na 1 *mol* NH_3):

$$-4{,}573 \log K_p = -\frac{9500}{T} + 4{,}96 \log T +$$

$$+ 0{,}000575\,T - 0{,}85\,.\,10^{-6}\,T^2 - 9{,}605\,.$$

Jest on zupełnie analogiczny do wzoru Lewisa (punkt 4).

Wyliczone z tych wzorów $\log K_p$, których z braku miejsca nie przytaczam, wahają się w dość szerokich granicach, przyczem wyliczone przeze mnie z danych termodynamicznych, zbliżają się najbardziej do danych doświadczalnych Habera według punktu 3. Trudniejsza sprawa jest z porównaniem $\log K_p$ dla wyższych ciśnień, gdyż odpowiednie wzory Larson'a i Gillespie'go w temperaturach *ok* 1000° dla wyższych ciśnień są sprzeczne z doświadczeniem, bowiem wynika z nich, że $dx/dP < 0$.

Obliczone przeze mnie $\log K_p$ zdają się być bardzo bliskie rzeczywistości, co potwierdzają odpowiednie x wyliczone przy ich pomocy, przyczem pewien błąd może tkwić w zastosowanej metodzie graficznej, planimetrowaniu, obliczeniach i t. p.

20) Berichte, **40** [1907], 2144.
21) Z. Elektrochem. **13**, 521; **14**, 373.
22) Larson i Dodge, J. Am. Chem. Soc **45** [1923], 2918.
23) G. Lewis i M. Randall, Thermodynamic [1923], 80.
24) Gillespie, J. Am. Chem. Soc. **48** [1926], 28.
25) A. T. Larson, The ammonia equilibrium at high pressures, J. Am. Chem. Soc. **46** [1924], 367.

STRESZCZENIE.

1. Mając $C_p = f(T)$ pod ciśnieniem 1 *atm* dla reagujących gazów i przyjmując jeszcze dla 1 *atm* stan gazu doskonałego, możemy na drodze czysto termodynamicznej obliczyć $K_p = f(T)$ dla dowolnej reakcji zapomocą jednej danej eksperymentalnej na ciepło reakcji i $\log K_p$ lub bez tej ostatniej zapomocą równania Nernst'a.

2. Podano opis modelu van't Hoff'a jego działania z punktu widzenia termodynamiki oraz jego zastosowanie do rozwiązywania różnych zagadnień.

3. Wydajność x produktu reakcji daje się obliczyć zapomocą odpowiedniego wzoru jako funkcja ciśnienia i temperatury w założeniu, że mamy do czynienia z gazami doskonałemi. Okazuje się z analizy matematycznej wzoru, że wydajność ta wzrasta wraz z ciśnieniem, co dla syntezy NH_3 ma wielkie znaczenie.

4. Przyjmując, że gazy rzeczywiste stosują się do równania van der Waals'a możemy obliczyć $K_{p\ rzecz.} = f(P, T)$ zapomocą poprawek na pracę maksymalną w założeniu, że ciśnienia cząstkowe gazów rzeczywistych w mieszaninie są takie same jak gazów doskonałych, a co zatem idzie i $x_{rzecz.} = f(P, T)$. Przy wyprowadzaniu wzoru na pracę maksymalną gazów rzeczywistych z równania van der Waals'a posługiwano się metodą całkowania, podaną przez Lewis'a.

5. Posługując się wyprowadzonemi wzorami zapomocą analizy matematycznej dowodzimy, że nadmiar jednego z substratów (t. zn. niedomiar drugiego) odbija się ujemnie na wydajności produktu.

6. Zestawiając uzyskane wyniki na $\log K_p$ z danemi z literatury dla syntezy NH_3 stwierdzamy, że zbliżają się one najbardziej do doświadczalnych danych Habera.

Wszystkie wykłady oparte są na twierdzeniu termodynamiki technicznej, że elementarna praca użytkowa jest $= -v \, . \, dp$, a praca maksymalna $= \Sigma(\int - v \, . \, dp)$, co dotychczas konsekwentnie nie było nigdzie uwzględnione.

SUMMARY.

1. It has been shown that, given $C_p = f(T)$ for ideal gases at 1 *atm*, it is possible to calculate, by thermodynamical methods, $Kp = f(T)$ for any reaction for which a single experimental value for the heat of reaction and of log *Kp* are given. If Nernst's equation be applied, a knowledge of log K_p is not necessary.
2. A description of the „van't Hoff box" has been given, and its action described from the thermodynamical point of view. Its application to the solution of different problems has been illustrated.
3. An equation has been given for the calculation of the yield x of the product of a reaction between ideal gases. A mathematical analysis of this equation leads to the conclusion that the yield increases with increase of pressure. This fact is of great importance for ammonia synthesis.
4. On the assumption that imperfect gases conform to van der Waals' equation, and that their partial pressures in a mixture are the same as for ideal gases, it is possible, by introducing the appropriate corrections for maximum work, to calculate $Kp_{imp} = f(P, T)$ and also $x_{imp} = f(P, T)$.

   The mathematical expression for maximum work has been deduced from van der Waals' equation by means of Lewis' method of integration.
5. From the above equation the conclusion can be drawn that excess of one of the substrates adversely affects the yields obtained.
6. A comparison of the calculated values for log *Kp* in the case of ammonia synthesis with those found in the literature shows that they approach most closely Haber's experimental data.

   The above considerations are based on the thermodynamical theorem:
   elementary useful work $= -v \, . \, dp$ and
   maximum work $= \Sigma(\int - v \, . \, dp)$.
   This theorem has not, up to the present, been fully taken into account in papers dealing with such problems.

Institute of General and Chemical Engineering.
The Polytechnic, Warszawa.

Sposób oznaczania siarki w siarczkach*)

Methode de dosage du soufre dans les sulfures

Józef HOMMÉ

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września 1933

Omawiana metoda wzorowana jest na pracy O. Brunck'a[1]) w której autor podaje sposób oznaczania siarki w węglu. Zadaniem tej pracy było ułożenie takich warunków, w których możnaby utleniać większe ilości siarki, występującej w postaci siarczków, czyli ogólnie zastosowanie powyższej metody do analizy substancyj nieorganicznych np. pirytów, blend, żużlu i podobnych.

Metoda O. Brunck'a w wykonaniu przedstawia się w następujący sposób: Odważoną ilość węgla w którym mamy oznaczyć zawartość siarki, miesza się dokładnie z pewną ilością tlenku kobaltu i bezwodnego węglanu sodowego, zesypuje do łódki porcelanowej i

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

1) Z. Angew. Chem. 18. 1560, (1905).

wkłada do rury z trudno topliwego szkła. Z jednej strony rury jest doprowadzenie tlenu, podczas gdy z drugiej strony, są załączone aparaty absorbcyjne, wypełnione amonjakalnym roztworem wody utlenionej. Po otworzeniu dopływu tlenu, podgrzewa się zawartość łódki od strony doprowadzenia tlenu tak długo, aż mieszanina rozżarzy się, poczem odstawia się palnik i dalsze spalanie prowadzi się przez regulowanie dopływu tlenu. Gdy żarzenie zapoczątkowane na początku łódki dojdzie do jej końca, spalanie jest ukończone. Otrzymany stop ługuje się wodą, przyczem całkowita ilość siarki, obecnie w formie siarczanu sodowego, przechodzi do roztworu, z którego oznacza się ją, przez wytrącenie chlorkiem barowym.

Jakkolwiek reakcja utlenienia siarki na bezwodnik siarkawy i w dalszym ciągu siarkowy, jest reakcją silnie egzotermiczną, to jednak w naszym wypadku potrzebna jest pewna ilość ciepła, którą dla podtrzymania reakcji musimy doprowadzić. Pochodzi to stąd, że najpierw musimy rozłączyć dany siarczek na tlenek metalu i siarkę a następnie ograć do optymalnej temperatury, dla reakcji utlenienia siarki.

Przechodząc odrazu do opisu zmodyfikowanej nieco metody O. B r u n c k'a, zacznę od stosowanej przezemnie aparatury w której przeprowadzałem oznaczenia. Spalanie w atmosferze tlenu prowadziłem w piecu elektrycznym oporowym, rurowym. Średnica rury pieca wynosiła 20 *mm*, moc prądu 330 *W*, temperatura maksymalna około 1000°. Czas nagrzania się piecyka do temperatury maksymalnej, wynosił około 10 *min*. Tlen potrzebny do spalania brałem z butli stalowej, używając wentyla redukującego ciśnienie. Gaz przechodził przez płóczkę, która służyła do mierzenia szybkości przepływu tlenu. W czasie spalania reguluje się szybkość gazu w ten sposób, żeby przez płóczkę przepływały 2 — 3 baniek na sekundę. Z płóczki gaz prowadzono wprost do rury piecyka, ustawionego nieco pochyło, a to w celu wytworzenia ciągu kominowego, gdyż przy oznaczaniu pracowałem bez użycia rury szklanej, ponieważ rury szklane, nawet z trudno topliwego szkła, miękły w piecu przylepiając się do rury pieca. Dlatego użycie rur szklanych było niemożliwe. Zresztą użycie rury szklanej jest zbędne, ponieważ jak stwierdzono analitycznie załączenie aparatów absorbcyjnych jest niepotrzebne, bo ilość siarki jaką się traci w czasie spalania jest tak mała, że można ją pominąć bez żadnego wpływu na wynik oznaczenia.

Samo oznaczenie przeprowadza się w sposób następujący: Substancję w której miano oznaczyć siarkę, możliwie dokładnie sproszkowaną, zawierającą do 50% siarki, odważa się na wadze analitycznej w ilości 1 *g* i miesza na gładkim papierze z mieszaniną składającą się z 2 *g* tlenku kobaltu i 3 *g* węglanu sodowego bezwodnego. Zmieszanie musi być bardzo dokładne t. j. mieszanina musi przedstawiać się jednorodnie, tak aby nie można było rozróżnić poszczególnych składników. Tak przygotowaną wsypuje się do łódki porcelanowej, poczem wyrównuje się powierzchnię przez lekkie stuknięcie o stół i posypuje z wierzchu cieniutką warstewką sody. Łódkę wraz z substancją wsuwa się do piecyka, umieszczając ją mniejwięcej w środku, poczem puszcza się wolnym strumieniem tlen (2 — 3 baniek na *sek*) i załącza prąd, do piecyka. Czas spalania zależy w głównej mierze od rodzaju analizowanej substancji. Przeciętnie przy oznaczaniu siarki w pirytach 25 *min*, przy analizie blendy cynkowej 40 *min*. Jest to czas całkowity t. j. liczony od chwili załączenia prądu do piecyka, przyczem zaznaczyć należy, że rozgrzewanie się piecyka trwało około 1 *min*. Po tym czasie wyłącza się prąd i nie czekając, aż piec wystygnie, wyciąga się łódkę rozżarzoną, przy pomocy druta żelaznego na płytkę azbestową. To postępowanie ma na celu umożliwienie jak najszybszego przeprowadzenia oznaczenia, gdyż łódka pozostawiona w piecu, stygnie wraz z nim przez czas dochodzący do 1 ½ *godz*, podczas gdy na powietrzu stygnie w przeciągu — 10 *min*. W czasie spalania mieszanina w łódce spieka się i po ostygnięciu z łatwością odpada od ścian łódki, ewentualne części, któreby mocniej przywarły do ścian, można odmoczyć gorącą wodą i dołączyć do reszty stopu. Teraz następuje proces ługowania rozpuszczalnego siarczanu sodowego, zaś w osadzie pozostają nierozpuszczalne tlenki metali, obecnych w substancji analizowanej. Ługowanie przeprowadza się w ten sposób, że po zamoczeniu stopu 50 cm^3 gorącej wody dystylowanej, rozgniata się rozpłaszczonym pręcikiem szklanym osad, który bardzo łatwo rozpada się na drobny proszek, szybko opadający na dno zlewki. Ciecz z nad osadu dekantuje się i przesącza przy użyciu kolby próżniowej. Po odlaniu całej ilości cieczy z nad osadu, zalewa się pozostałość 50 cm^3 gorącego 2% roztworu sody i po zamieszaniu dekantuje. Czynność tę powtarza się mniejwięcej sześć razy używając stale po 50 cm^3 cieczy ługującej. Minimalny dodatek sody jest konieczny z tego powodu, że tlenek kobaltu wytwarza w wodzie zawiesinę koloidalną, łatwo przechodzącą przez sączek i powodującą zmętnienie przesączu. Dodatek sody powodując jego koagulację, zapobiega w zupełności zanieczyszczeniu przesączu. W ten sposób otrzymany roztwór siarczanu sodowego jest już gotowy do dalszego oznaczenia siarki, przez strącenie chlorkiem barowym, po zakwaszeniu kwasem solnym, jako $BaSO_4$. Przy większych ilościach siarki wskazane jest podzielenie pierwotne-

go roztworu na mniejsze części i strącenie z 1/5 czy 1/10 całego roztworu. Jest to godne polecenia z tego powodu, że przy zbyt dużych osadach siarczanu barowego, mogą wyniknąć niedokładności spowodowane niezupełnem, strąceniem, okluzją i t. d. Podział na mniejsze proporcjonalne części uskutecznia się znanym sposobem przy użyciu kolby miarowej i pipety.

Jak z tego widać metoda powyższa ma tę dogodność, że przy oznaczaniu siarki wyeliminowane są wszystkie ciężkie metale, przedewszystkiem przeszkadzające wytrącaniu siarczanu barowego. I tak w wypadku analizy pirytu odpada kłopotliwe wytrącanie żelaza, występującego tam w znacznych ilościach, a wobec którego strącenie siarczanu barowego jest wykluczone. Analizę blendy ołowiowej upraszcza się w ten sposób, że ołów i inne składniki oznaczamy z jednej, zaś siarkę z drugiej próbki danej rudy. O dokładności tej metody świadczą wyniki analiz rud i minerałów, z których charakterystyczniejsze podaję:

Analiza blendy ołowiowej:
Pb — 78,8%; *Sb* — 0,67%; *Fe* — 6,38%.

Siarka:

L. p.	do analizy	waga $BaSO_4$	Waga *S*	% *S*
1	0,0500 g	0,0488 g	0,0067 g	13,41%
2	0,0542 g	0,0546 g	0,0075 g	13,84%
3	0,0624 g	0,0633 g	0,0086 g	13,94%
4	0,1026 g	0,1022 g	0,0141 g	13,74%
5	0,1000 g	0,1002 g	0,01376 g	13,76%
6	0,2000 g	0,1969 g	0,721 g	13,53%

Analiza pirytu 1. Siarka:

Lp.	do analizy	waga $BaSO_4$	waga *S*	% *S*
1	0,5000 g	1,7913 g	0,2461 g	49,22%
2	1,0000 g	3,5830 g	0,4922 g	49,22%

% siarki oznaczany innemi metodami:
S — 49,01%, 49,82%, 50,00%.

Analiza pirytu 2. Siarka:

Lp.	do analizy	waga $BaSO_4$	waga *S*	% *S*
1	0,1000 g	0,2742 g	0,0378 g	37,67
2	1,0000 g	2,7400 g	0,3764 g	37,64
3	1,4816 g	4,0700 g	0,5150 g	37,74

Analiza blendy cynkowej. Siarka:

Lp.	do analizy	waga $BaSO_4$	waga *S*	% *S*
1	1,0000 g	2,1040 g	0,2890 g	28,90%
2	1,0000 g	2,1020 g	0,2888 g	28,88%
3	1,0000 g	2,1015 g	0,2887 g	28,87%

Jak widać z powyższego zestawienia, sposób ten nadaje się całkiem dobrze do prac w których nie jest potrzebna wybitna precyzja. Tlenek kobaltu może być wielokrotnie używany ponieważ obecność tlenków innych metali nie przeszkadza w zupełności katalitycznemu działaniu *CoO*, a raczej je potęguje.

Czas trwania jednego oznaczenia, jest w porównaniu z innemi metodami bardzo krótki, bo sumarycznie wynosi 2 — 2½ *godz*, przyczem siarczan baru sączyłem przy użyciu specjalnych tygli z porowatem dnem, które można wyprażać w odpowiednich miseczkach. Przy zastosowaniu miareczkowego sposobu oznaczania SO_4 można czas jednego oznaczenia jeszcze bardziej skrócić.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden

Von O. Brunk wurde eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Steinkohle angegeben.

Es zeigte sich, dass dieser Methode durch entsprechende Modifizierung ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet werden kann. In der neuen Fassung kann diese Methode zur Schwefelbestimmung in mineralischen Sulfiden, z. B. bei der Pyrit- und Blenden - Analyse, mit grossem Vorteil in Anwendung kommen und führt in einem leichten und schnellen Arbeitsgange zu sehr genauen Resultaten. Die zur Schwefelbestimmung im Pyrit notwendige Zeit beträgt *ca* zwei Stunden. Bei Zuhilfenahme der massanalytischen Bestimung des SO_4 kann die oben angegebene Arbeitsdauer noch weiter herabgedrückt werden.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.
Institut für Anorganisch-Chemische Technologie

JAN WIERTELAK

W SPRAWIE POLSKICH PUBLIKACYJ NAUKOWYCH.

Au sujet des publications scientifiques polonaises

Referując polskie prace naukowe przez kilka lat w czasopiśmie „Chemical Abstracts" zaobserwowałem szereg niedociągnięć, których publiczne omówienie przyczynić się może do usprawnienia sposobu publikacji polskiego dorobku naukowego. W tym tylko celu ogłaszam niniejsze uwagi, nie mając zamiaru nikogo krytykować ani osobiście urazić.

I. Przedewszystkiem uderzające jest że polscy autorowie jedną i tę samą pracę publikują kilkakrotnie. Da się jeszcze

bronić stanowiska publikacji tej samej pracy w czasopiśmie polskiem i zagranicznem. Gra tu rolę z jednej strony kwestja języka, gdyż dla obcokrajowca jezyk polski ciągle jeszcze jest niedostępny, a z drugiej strony kwestja szybkości publikowania. W pierwszej sprawie atoli może jest przesadzona obawa, że praca ogłoszona w czasopiśmie polskiem zginie jako dorobek na arenie międzynarodowej, gdyż wszystkie wielkie czasopisma referujące (Chemisches Zentralblatt, Chemical Abstracts, British Chemical Abstracts) mają stałych referentów na polskie czasopisma, tak że przeoczenie w referowaniu pracy jest wprost niemożliwe. Autor chcąc udostępnić swoją pracę zagranicy ma zresztą i w Polsce możność wyboru takiego czasopisma, które publikuje prace w języku obcym, np. Acta Physica Polonica, Bulletin international de l'academie Polonaise i inne. Zresztą istnieją często powody, że autor woli publikować pracę w czasopiśmie obcym. W takim razie jednak powtarzanie jej w polskim czasopiśmie, często w tym samym języku, uważam za zbędne; zabiera bowiem drogie miejsce a zamiaru nie spełnia, gdyż zamiar ten, informowanie, został już uprzednio spełniony w zagranicznej publikacji. Wyjątkiem tutaj będą tylko prace technologiczne, ważne dla gospodarki, których tłómaczone opublikowanie w języku polskim jest konieczne.

Drugim powodem publikowania pracy zagranicą jest kwestja szybkości ogłaszania. Jest to poważna sprawa, która przedewszystkiem dotyczy redakcyj polskich czasopism naukowych. Jeśli jednak redakcje polskie przyjmować będą prace do publikacji pod podobnymi warunkami, jak zagranicą, t. zn. że przyjmą tylko prace dotąd niepublikowane i nigdzie indziej do publikacji nie wysłane, wtedy część prac odpadnie, gdyż szereg autorów wyśle swoje prace zagranicę. Przypuszczać należy, że wtedy „kolejka" w publikowaniu prac się zmniejszy a szybkość ogłaszania znacznie się zwiększy. Na takiej zmianie zyskają: 1) autorowie, gdyż skróci się czas od wysłania pracy do jej ukazania się, 2) czasopisma, gdyż zmniejszy się ilość czekających na publikację prac, i podniesie się jakość czasopisma, gdyż zawierać będzie prace naprawdę pierwszy raz drukowane, 3) prestiż polskich czasopism zagranicą, gdyż nie będą zawierały artykułów poprzednio drukowanych zagranicą.

Publikowanie jednej i tej samej pracy w dwóch czasopismach polskich jest samo przez się niepotrzebne.

II. Przy publikacji pracy w języku obcym w kraju lub zagranicą autorowie często tłómaczą imiona swe na język obcy. Zwykle odbywa się to bez szkody dla samych autorów. Jeśli jednak imię zaczyna się w języku polskim na inną literę niż w obcym np. Kazimierz, franc. Casimir, wychodzą z tego komplikacje przy ustawianiu spisu autorów, szczególnie jeśli ten sam autor publikuje i w polskim i w obcym języku. Zdarza się wtedy, że ten sam autor w spisach czasopism referujących figuruje jako dwie osoby. Szkoda dla autora jest oczywista. Mojem zdaniem należy się trzymać koniecznie jednej pisowni, najlepiej polskiej, jak tego np. kraje anglosaskie zeskrupulatnością przestrzegają.

Jeśli autor zamiast pełnego imienia używa tylko skrótu, zaleca się używanie tylko pierwszej litery. Używanie dwóch liter, szczególnie przy skracaniu imion Stanisław lub Stefan przez St., powoduje również wielką szkodę autora. Skracanie imion przez dwie litery jest wyjątkiem zagranicą, a St. bywa rozumiane jako skrót francuskiego Saint, i autor w indeksie figuruje pod S, gdy nazwisko jego powinno być np. pod każdą inną literą.

III. Bolączką jest pisownia nazwisk autorek, szczególnie nazwisk kończących się na ówna lub owa. Doniedawna w referatach polskich prac zagranicą skreślano najspokojniej końcówkę, i nazwiska autorek wyszły w ten sposób ohydnie pokaleczone. Ponieważ obecnie ustalono w czasopismach referatowych podawanie nazwisk w oryginalnem brzmieniu, pożądane jest, aby autorki same ustaliły brzmienie swego nazwiska. Podawanie w jednej pracy nazwiska w brzmieniu męskiem (bez ówna), w innej w pełnem brzmieniu, powoduje komplikacje, i trudno bardzo, a często niemożliwe, jest ustalić czy oba nazwiska oznaczają jedną i tę samą osobę. Używanie brzmienia męskiego w nazwisku przy pracy w języku obcym jest niewskazane tak jak tłómaczenie imienia, gdyż zagranica już przyzwyczaiła się do polskich „owa" i „ówna", a w ten sposób, nazwisko nawet o brzmieniu obcem, przy dodatku końcówki „ówna" przypomina o polskiem pochodzeniu i jest niejako reklamą polskiej pracy.

IV. Prawie wszystkie czasopisma polskie przyjęły dobrą zasadę, wymagając od autorów krótkiego streszczenia w języku obcym. Ważne jest dla zewnętrznego wyglądu artykułu, a często dla zrozumienia jego treści, by autor streszczenie to napisał w danym języku poprawnie, i stosował naukowe terminy przyjęte w danym kraju dla danego przedmiotu czy zjawiska. Niefachowy słownik przecież nie oddaje odcieni znaczenia słów, i nie rozróżnia terminów naukowych należycie. Niedbałe streszczenie pracy w jęzkyu obcym nie pomaga, ale tylko szkodzi zrozumieniu danej pracy, i przynosi szkody tak autorowi jak i samemu czasopismu.

Uważam. że powyższe uwagi przyczynią się do usprawnienia sposobu publikacji polskich prac naukowych. Są one wynikiem rozterek napotkanych w kilkuletniej pracy referowania. Byłbym rad, gdyby wywiązały dyskusję, wzniecając tem samem zainteresowanie sprawą, zdawałoby się na pierwszy rzut oka, drugorzędną.

Zakład Chemji Ogólnej Uniwersytetu Poznańskiego

Poznań, dn. 27 lutego 1934 r.

J. MILEWSKI.

ZATRUDNIENIE CUDZOZIEMCÓW W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

Les employés étrangers dans l'industrie chimique.

Wynikająca z kryzysu gospodarczego klęska bezrobocia dotknęła inteligencję pracującą na równi z klasą robotniczą i spowodowała m. in. znaczne zaostrzenie sprawy zatrudnienia obcokrajowców w przemyśle polskim. Oczywista zasada, że pierszeństwo do chleba mają przedewszystkiem własni obywatele jest przez czynniki państwowe uznawana i stosowana w całej rozciągłości i Państwo rozporządza dostatecznemi rygorami prawnemi, aby tę zasadę konsekwentnie przeprowadzać (rozporządzenie „o ochronie rynku pracy" D. U. R. P. 4.VI 27 r.). Zdawałoby się zatem, że w tych warunkach sprawa zatrudnienia cudzoziemców nietylko nie powinna zaostrzać się, ale wogóle powinna zniknąć z pośród zagadnień

bieżących przez masowe odmówienie cudzoziemcom prawa zatrudnienia w przemyśle krajowym. Tak radykalnemu rozwiązaniu problemu stoją na przeszkodzie dwie sprawy: konieczność uwzględniania interesów kapitału zagranicznego, zainwestywanego w Polsce, oraz zagadnienie cudzoziemców—specjalistów. O ile pierwsza sprawa stanowi wyłączną troskę czynników rządowych, mających niewdzięczne zadanie balansowania między chęcią nieodstraszenia kapitału zagranicznego od inwestycji w Polsce, a koniecznością hamowania zbyt „kłusowniczych" zapędów tegoż kapitału, o tyle sprawa t. zw. specjalizacji powinna stanowić przedmiot stałego zainteresowania czynników społecznych, w pierwszym rzędzie poszczególnych stowarzyszeń zawodowych.

Jeśli chodzi o przemysł chemiczny i pokrewne, to kwestja zatrudnienia obcokrajowców-specjalistów stanowi stałą troskę Związku Inżynierów Chemików.

Organizacja ta, grupująca przeważnie pracowników przemysłowych (statutowo należą do niej poza inżynierami chemikami, również chemicy o równorzędnem wykształceniu, zatrudnieni w przemyśle) posiada przez swoich członków bardzo żywy bo bezpośredni kontakt z przemysłem chemicznym, to też wyczuwa wszelkie jego bolączki, między innymi i w kwestji specjalistów.

Nie można zaprzeczyć, że niesłychany rozwój technologji chemicznej stworzył conajmniej kilkaset różnych specjalności i że znalezienie w kraju fachowców nastręcza często poważne trudności, szczególniej, że niejednokrotnie chodzi o stworzenie zupełnie nowych dziedzin produkcji dotychczas w Polsce nieistniejących z powodów, np. geograficznych. Trudno w Polsce o specjalistów w rafinacji tranu leczniczego, skoro nie mamy „własnych wątłuszy" i t. d. Możnaby wyliczyć cały szereg zapytań, które otrzymał Z. I. Ch. w ciągu krótkiego okresu czasu z dziedziny przemysłu specjalnych lakierów, przemysłu gumowego, farmaceutycznego i innych.

Niestety w większości wypadków wypadało stwierdzić, że odpowiednich fachowców specjalistów nie było i być nie mogło, wobec czego nasuwało się z konieczności pytanie, czy należy dopuścić fachowców zagranicznych czy nie. Odpowiedź winna wypaść twierdząco. Nie wolno nam odgraniczać się chińskim murem od zagranicy, jeżeli zagranica niesie postęp techniczny, który daje nam lepszą broń choćby w walce z tą samą konkurencją zagraniczną. Ktoś mógłby twierdzić, że mamy Politechniki, Zakłady Badawcze i laboratorja fabryczne, że możemy na drodze badawczej dojść do tych samych rezultatów naukowo-przemysłowych. Takie postawienie sprawy należy nazwać bez ogródek romantyzmem i to romantyzmem wręcz szkodliwym. Za regułę, oczywiście z wyjątkami dopuszczalnemi w każdej regule, należy uważać że jesteśmy za biedni, aby robić decydujące próby przemysłowe z wynalazkami, które przynoszą nasze laboratorja. Nigdy nie zbraknie materjału do oryginalnych badań naukowo przemysłowych, natomiast jeśli można dostać z zagranicy metodę gotową nie wolno jej nie brać, gdyż w ten sposób dochodzimy do celu taniej i pewniej. To samo dotyczy również cudzoziemców - specjalistów: należy dopuszczać do zatrudnienia ich czasowego i ambicją naszą nie powinno być obywanie się bez nich (byłaby to ambicja szkodliwa), a pilne uczenie się od nich i pozbywanie się ich jaknajprędzej. Dążeniem władz rządowych, organizacji przemysłowych, zawodowych powinno być ścisłe przestrzeganie zasady, że cudzoziemców fachowców dopuszcza się jedynie czasowo i to pod zasadniczym warunkiem, że pracodawca obowiązany jest równocześnie zatrudnić krajowca o odpowiednich kwalifikacjach naukowych z tem, że pracownik ten winien nauczyć się możliwie jaknajwięcej i cudzoziemca zastąpić. Oczywiście decydujący głos w tej sprawie a właściwie całą możność przeprowadzenia tej zasady, szczególnie wobec braków, ustawodawczych, o których mowa poniżej, mają przemysłowcy. Niestety praktyka wskazuje, że w pojedyńczych wypadkach przejęcie się duchem obywatelskim jest słabsze niż pokusa posuwania się po linji najmniejszego oporu.

Wszak dziś wobec kryzysu i warunków specjalnych (prześladowanie żydów przez regime Hitlera) można mieć dobrego cudzoziemskiego fachowca za niewielkie stosunkowo pieniądze, pocóż więc mieć kłopot z kształceniem krajowca, który może się okazać niezdolnym lub nieodpowiednim?

Niewątpliwie w sprawie tej wdzięczną rolę propagandową mają do spełnienia organizacje przemysłowców, a uciekanie się do sankcji administracyjnych pozostaje jako ostateczny argument. Należy zwrócić uwagę, że od postawienia sprawy przez przemysłowca całkowicie zależy stosunek cudzoziemskiego fachowca do polskiego inżyniera. Odpowiednia umowa z cudzoziemcem winna być zawierana na wynagrodzenie ryczałtowe za określony przeciąg pobytu w Polsce i późniejsze doradctwo techniczne na odległość.

Wówczas cudzoziemiec nie jest zainteresowany w ukrywaniu swoich wiadomości. Natomiast jest w tem zainteresowany, jeżeli zaangażowany będzie na pensję, gdyż wówczas zależy mu, aby być zatrudnionym jaknajdłużej. Ponieważ żaden przepis prawny nie umożliwi kontroli nad sposobem zawierania podobnych umów, zatem sprawa cała zależna jest od dobrej woli przemysłowców.

Pozwolenia na zatrudnianie obcokrajowców specjalistów wydają Urzędy Wojewódzkie, które w pojedyńczych wypadkach zwracają się do Związku Inżynierów Chemików o opinję. Obecnem dążeniem Związku jest, aby zasięganie opinji Związku (jeżeli chodzi o przemysł chemiczny i dziedziny pokrewne) było przyjęte jako zasada we wszystkich województwach, przyczem Związek opiera swoje dążenia na przeświadczeniu, że najwszechstronniej i najściślej reprezentuje interesy akademickich chemików, zatrudnionych w przemyśle, a przez to pośrednio i interesy produkcji polskiej.

Nie stojąc na stanowisku teoretycznem Związek Inż. Chem. opinjuje celowość dopuszczenia cudzoziemca o ile brak fachowców krajowych a jednocześnie zaangażowany jest krajowy chemik, jako ten, który cudzoziemca w przyszłości zastąpi. Niestety władze administracyjne nie mają ścisłego przepisu prawnego co do łączenia sprawy pozwolenia na zatrudnienie cudzoziemca z obowiązkiem zatrudniania krajowca, gdyż rozporządzenie Pana Prezydenta Rz. z 4 czerwca 1927 r. o ochronie rynku pracy posiada co do tego luki, które oczywiście mogą być z łatwością uzupełnione na drodze ustawodawczej i odpowiednia inicjatywa została już przez Zarząd Związku Inżynierów Chemików podjęta. W poruszonych powyżej sprawach Związek Inżynierów Chemików opracował odpowiedni memorjał, który został przesłany wydziałom przemysłowym wszystkich województw i Komisarjatowi Rządu m. st. Warszawy. Na tej drodze Związek Inżynierów Chemików chciał się przyczynić do tego, aby sporadyczne dopuszczanie cudzoziemców nie pociągnęło za sobą żadnych złych następstw, a przeciwnie przez postęp techniczny pozwoliło się jeszcze lepiej uniezależnić technicznie od tych właśnie krajów, które swoich fachowców do nas delegują.

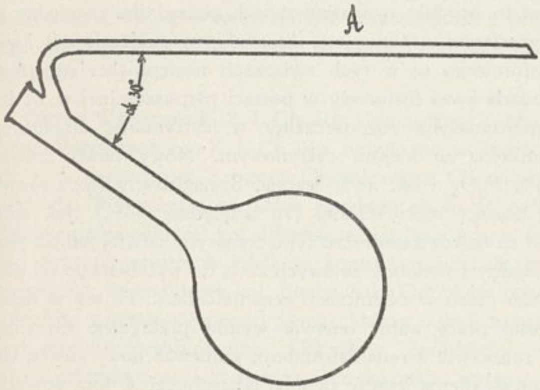
Pracownia i szkoła

Laboratoire et enseignement

TADEUSZ W. JEZIERSKI

KOLBA DO DYSTYLACJI Z PARĄ WODNĄ.

W laboratorjum stosujemy zwykle kolbę kulistą do dystylacji z parą wodną. Wiercenie w korku zamykającym szyjkę



kolby dwóch otworów i wygięcie odpowiednie rurek: wprowadzającej parę wodną i odprowadzającej mieszaninę par, absorbuje pewną ilość czasu, przytem zdarza się, że ciecz, przy silniejszym strumieniu pary, może zostać wyrzucona przez rurkę odprowadzającą.

Dogodniej jest do tego rodzaju dystylacji zastosować następujący przyrząd. Do szyjki kolby kulistej przytapiamy, w odległości 2 — 3 *cm* od jej końca rurkę szklaną A, wygiętą tak jak wskazuje rysunek. Jeśli kolbę umocujemy w zwykle praktykowany sposób pod kątem około 45⁰ do poziomu, to nachylenie (*ok* 15⁰) rurki A będzie dostateczne, aby skraplająca się mieszanina par mogła spływać. W szyjce kolby umieszczamy korek z jedną rurką do wprowadzania pary wodnej.

Urządzenie takie jest i z tego względu dogodne, że unikamy możliwości przerzucania cieczy z kolby, gdyż, w razie wyrzucania jej przez strumień pary, będzie ona biegła wzdłuż szyjki pod pewnym kątem w stosunku do rurki A.

Zakład Chemji Organicznej
Politechniki Warszawskiej

Sekcja Dydaktyczna Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Dnia 10 kwietnia b. r. odbyła się druga Konferencja Sekcji Dydaktycznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, poświęcona realizacji programu chemji w nowem gimnazjum czteroklasowem.

P. Jabłoński zreferował opracowany przez siebie przy współudziale p. Ehrenfeuchta dział programu dotyczący metali i powietrza.

Na podstawie referatu wyłoniła się dyskusja dająca następujące wytyczne:

1. Czas przewidziany winien być głównie poświęcony ćwiczeniom uczniów.

2. Na początku należy uczniów zaznajomić z cechami fizycznemi metali, gdyż później niema na to miejsca w kursie.

3. Przy badaniu wpływu powietrza na różne metale nie powinno się ogrzewać bezpośrednio w płomieniu, lecz w otwartych naczyniach ażeby wykazać rolę temperatury, unikając sugestji, że metal może się zmienić wskutek zetknięcia z płomieniem.

4. Reakcję utlenienia należy przeprowadzić z metalami: sodem, magnezem, cynkiem, miedzią, ołowiem i platyną.

5. Pokazać zachowanie metalu silnie ogrzewanego bez dostępu powietrza — pod parafiną (sód, ołów).

6. Wykazać na pyle żelaznym, ogrzewanym w parowniczce, że ciężar produktu otrzymanego przez ogrzewanie w powietrzu jest większy niż pierwotnego żelaza.

7. Wprowadzić spalania czerwonego fosforu pod kloszem na wodzie jako ćwiczenie uczniów, wykazujące jaką mniejwięcej część zajmuje czynny składnik powietrza — tlen.

8. Tlen do doświadczeń na lekcjach winien być brany z gazomierza.

9. Znaczenie i sposoby zabezpieczania metali przed wpływem powietrza należy nietylko omówić, lecz i doświadczalnie wykazać na żelazie pokrytem przezroczystą warstwą laku i na niepokrytem.

10. Redukcję tlenków metali węglem należy przeprowadzić z tlenkiem ołowiu, a następnie dopiero omówić otrzymywanie metali z tlenków i przemysł metalurgiczny.

11. W dziale tym należy po zaznajomieniu uczniów z rudami i ich występowaniem w Polsce zapoznać ich ze znaczeniem Śląska dla Polski.

Muzeum Przemysłu i Techniki, ul. Krak. Przedm. Nr. 66 (I część zbiorów) i ul. Tamka Nr. 1 (II część zbiorów, zawierająca Dział Przemysłu Chemicznego) otwarte w środy, czwartki, piątki, soboty i niedziele od godz. 10-ej do 14-ej, pozatem w piątki dodatkowo od godz. 17-ej do 20-ej.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés á la rédaction

Dr. Inż. D. J. Tilgner. Racjonalne Opakowanie Towarów. Warszawa, str. 192. Nakładem Sp. Wyd. Informator Eksportowy, cena 6,50 zł.

„Sprawa właściwego opakowania towaru zaczyna odgrywać w naszym życiu gospodarczem coraz ważniejszą rolę", zaznacza autor w przedmowie. Dobrze się więc stało, że na tem, jak dotąd u nas dziewiczem polu, ukazała się ta pierwsza praca, rzucająca sporo światła i dająca dużo informacyj o celach, sposobach i wynikach racjonalnego opakowania. Zagranica poświęca sprawom opakowania towaru niemniej uwagi niż umiejętnej reklamie, rozumiejąc doskonale, że dobry towar dobrze dostarczony (a nie tylko dobrze wysłany) jest najwłaściwszą reklamą, i najlepszą rękojmią zbytu.

Znajdujemy w niniejszem vademecum eksportera, gdyż

za takie trzeba to kompilacyjne dziełko uznać, treściwie opracowane rozdziały: O badaniu opakowania, o drewnie, o gwoździach, o typach skrzyń, o taśmach stalowych, o skrzyniach ze sklejki, o klatkach, o beczkach, o opakowaniu z tektury falistej, o belach i belowaniu, wreszcie ważne rozdziały o wytycznych opakowania eksportowego ważniejszych towarów, o oznaczeniu kraju pochodzenia, przepisy o cechowaniu przesyłek do różnych krajów, i o opakowaniu i opłatach celnych.

Dobre strony książki są: obfity materjał, dobre ilustracje dobry papier, przyjemny dla wzroku druk, i stosowny format. Podkreślić należy wysiłek autora każdej pierwszej książki z jakiejś dziedziny, zmuszonego nieraz szukać terminologji po rzadkich publikacjach w czasopismach fachowych, lub co trudniejsze kuć nowe terminy fachowe. W niniejszem dziełku znajdujemy sporo nowych lub „młodych" określeń, np. klatka, siła wiążąca gwoździ, otaśmowanie skrzyni, wiązanie trójdrożne, cechowanie i t.p. Taki nowotwór może nieraz razić ucho np. na str. 94 użyto określenia „papier wodo-odporny". Czy proponowane w niniejszej pracy nowe terminy się przyjmą rozstrzygnie samo życie.

Na uznanie zasługuje również pilna praca autora nad zaznajomieniem się z licznemi zagranicznemi publikacjami problemu, rozrzuconemi nieraz po rzadkich perjodykach.

Nie brak niestety w niniejszem dziełku również pewnych niedociągnięć. Rzuca się przedewszystkiem w oczy brak dyspozycji, tak że autor musiał często w dziełku, i tak krótkiem, rozdziały powtarzać, np. na stronie 50 mamy rozdział o taśmach stalowych, tak samo na str. 94 autor wraca do taśm, i dziwnem się zdaje, że tam dopiero podaje, gdzie te taśmy można nabyć. Pozostawia do życzenia również jasność stylu, np. na str. 95 znajdujemy taki lapsus: papier parafinowany gatunku natronowego t. j. z celulozy natronowej (zapewne z masy celulozowej alkalicznej) koloru naturalnie brązowego i dwustronnie parafinowanego (czy kolor parafinowany?). W całym dziełku widać pośpiech, który, acz często wskazany, w tym wypadku przyniósł niekorzyść samej sprawie. Niepotrzebna jest również rycina 25 na stronie 51. Niemniej, drobne te usterki, które przy następnem wydaniu łatwo mogą być usunięte, nie przeszkadzają, że praca sama jest na czasie i niewątpliwie przyniesie korzyści tak eksporterom, jak i polskiemu prestiżowi wogóle. Książka ta powinna się znaleźć jako podręcznik w dziale wysyłkowym każdej fabryki i każdego przedsiębiorstwa handlowego, gdyż najbardziej rutynowany handlowiec zawsze się czegoś z niej dowie, a zastosowanie się do nakreślonych zasad przyczyni się do pożądanego osiągnięcia norm opakowania przyjętych w handlu światowym.

Dr. J. Wiertelak.

Inż. Stefan Łaguna. *Supertomasyna.* Poznań 1933 str. 28. 8⁰. Odb. „Nawozów Sztucznych" marzec 1933. Poznań.

Autor zaznajamia czytelnika z nowym nawozem fosforowym, wypuszczonym pod nazwą supertomasyny przez Państwową Fabrykę Związków Azotowych w Chorzowie. Jest to produkt o właściwościach pośrednich pomiędzy superfosfatem a tomasyną. Stosunki rozpuszczalności kwasu fosforowego są w tych związkach następujące: superfosfat posiada kwas fosforowy w postaci rozpuszczalnej w wodzie, supertomasyna rozpuszczalny w cytrynianie amonowym, tomasyna w kwasie cytrynowym. Nowy nawóz zawiera 24% P_2O_5 i ok. 40% wapna. Sprzedawany bywa również w postaci rozcieńczonej (16 względnie 30%). Jak widać jest to nawóz zasadniczo typu tomasyny łatwiej jednak przyswajalny i podobny ze swych cech do wyrabianego od dłuższego czasu w Niemczech renaniafosfatu. To też w dalszej części pracy autor omawia wyniki praktyczne otrzymane w rolnictwie z renaniafosfatem, ponieważ nowy nawóz chorzowski niema jeszcze za sobą potrzebnego w tym względzie czasu. Wobec wysokich stawek celnych na tomasynę nowy produkt znajdzie z pewnością szeroki pokup.

Dr. K. Celichowski i inż. D. Starzeński. *Wyniki Doświadczeń Polowych Rolniczego Zakładu Doświadczalnego Wielkopolskiej Izby Rolniczej w Pętkowie* w r. 1932. Poznań 1932, str. 24.

Skrót sprawozdania.

Dr. Celichowski i Dr. Karłowska. *Doświadczenia polowe z nawozami azotowemi Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie przeprowadzone w Wielkopolsce.* Poznań 1933, str. 23.

Oto jeden z ciekawszych wyników pracy: Kolejność działania poszczególnych nawozów (w uszeregowaniu podług wzrastających nadwyżek plonów) jest następująca: azotniak, saletra sodowa (najmniej rentowna z powodu najwyższej ceny), siarczan amonu, saletrzak, wapnamon, azotniak w kombinacji z saletrzakiem.

Dr. H. Ruebenbauer. *Miejski Zakład badania żywności i przedmiotów użytku w pięćdziesięcioletnim rozwoju.* Warszawa. Franciszek Herod, 1933, str. 32.

Sprawozdanie historyczne i ze stanu obecnego zakładu badań miasta Lwowa.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

III Zjazd Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej.

W dniach 14, 15 i 16 b. m. w lokalu Śląskich Technicznych Zakładów Naukowych w Katowicach obradował III Zjazd delegatów Związku Inżynierów-Chemików Rzeczypospolitej Polskiej. W Zjeździe wzięło udział 23 delegatów Zarządu Głównego i Zarządów Okręgowych: warszawskiego, śląskiego, lwowskiego, poznańsko-pomorskiego, radomskiego i krakowskiego.

Zagaił Zjazd przemówieniem prezes Zarządu Głównego inż. Przedpełski, poczem delegaci wybrali przewodniczącego Zjazdu w osobie inż. Kościukiewicza z okręgu śląskiego.

Przed rozpoczęciem obrad Zjazd jednogłośnie uchwalił wniosek inż. Przedpełskiego aby uprosić wielkiego chemika Polski, prof. dr. inż. Ignacego Mościckiego o przyjęcie godności pierwszego honorowego członka Związku. Równocześnie Zjazd wysłał depeszę hołdowniczą do Pana Prezydenta.

W wyniku trzydniowych obrad, w toku których omówio-

no szereg spraw organizacyjnych Związku, dokonano wyborów do nowego Zarządu Głównego, który ukonstytuował się następująco: prezydjum — prezes inż. J. Milewski, Wiceprezesi — inż. E. Kwiatkowski i inż. B. Przedpełski, sekretarz — inż. M. Głowacka, skarbnik — inż. M. Mączyński, członkowie Zarządu: inż. St. Bąkowski, inż. W. Bądzyński, inż. M. Chaniecki, inż. A. Łukowski, inż. B. Nawrocki, inż. T. Sibera i dr. L. Suchowiak.

Ze względu na obszerny zakres spraw, poruszanych na III Zjeździe Delegatów wyczerpujące sprawozdanie z przebiegu obrad podamy w następnym numerze Przemysłu Chemicznego.

Okręg Warszawski Z. I. Ch. Rp. Z inicjatywy Zarządu Okręgu Warszawskiego Z. I. Ch. Rp. odbyło się 20 kwietnia 1934 r. w politechnice Zebranie Organizacyjne Chemicznej Spółdzielni Wytwórczej na które przybyło około 50 osób. Zebraniu przewodniczył kol. Pfanhauser; sprawę z prac komisyj przygotowawczych zdali za komisję techniczną kol. Otwinowski, za statutową kol. Suchowiak. Członków nowej Spółdzielni zapisało się ponad 35-ciu, którzy odbyli natychmiast zebranie organizacyjne Członków Spółdzielni, na którem uchwalono projekt statutu oraz dokonano wyboru do Rady Nadzorczej Spółdzielni.

Dalsze zapisy na członków Spółdzielni będą się dokonywały w siedzibie Okręgu Warszawskiego (Polna 3) w godzinach urzędowych. Przynależność do Związku I. Ch. Rp. nie jest wymagana przy wstąpieniu do Spółdzielni.

Z inicjatywy Okręgu Radomskiego Zarząd Główny Związku Inżynierów Chemików R. P. organizuje wycieczkę na tegoroczną „ACHEMĘ", która odbędzie się 18 — 27 maja r. b. w Kolonji nad Renem. Wszelkich informacyj udziela i przyjmuje zapisy inż. W. Czerwiński, Pionki P. W. P. oraz Zarząd Główny w Warszawie, Al. Ujazdowskie 47, m. 5, tel. 9-70-90, od 18 — 19. Koszt wycieczki wyniesie łącznie z utrzymaniem i przejazdami ok. 300. — zł. (w tem paszport zł. 85.—) Wycieczki prywatne: Reisebüro Hagemann — W. Bad Aachen.

VII Achema (Ausstellung für chemisches Apparatewesen) zapowiada się w tym roku szczególnie okazale. Zapowiadana jako Achema — Odbudowy Społecznej. Gościć będzie powyżej 250 firm specjalizujących się w różnych działach budowy aparatury chemicznej. Równocześnie odbędzie się zjazd Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewessen) z głównym tematem: Siedziby badań aparatury chemicznej dla nauki i przemysłu. Zapowiedziany jest również zjazd Związku Chemików Niemieckich (V. d. Ch.), i około 20 innych Związków i Towarzystw. Zapowiedzieli wykłady: Prof. Eucken, Dyr. Prof. dr. Gramberg, Prof. dr. Terres, Prof. dr. Koeninger, wszyscy na temat: Badania w dziedzinie aparatury chemicznej naukowej i przemysłowej. Dr. inż. K. Roesch i dr. phil. A. Clauberg: Trwałe stale w aparaturze chemicznej. Dr. Engelhardt: Nowsze sposoby adsorbcyjne przy procesach rekuperacyjnych i rafinacyjnych. Dr. Spangler: O cieczach przenoszących ciepło w aparaturze chemicznej. Dr. Theo Frantz: Opracowanie aparatury do koncentracji kwasu siarkowego z krzemionki jako wynik badań naukowych i przemysłowych. Dr. ing. S. Kiesskalt: Prędkość osuszania w przemyśle i jej powiększenie przez metodę pulsacyjną. Dr R. Hanel: Nowsze badania stopów chromo-niklowych przydatnych w aparaturze chemicznej. Dypl. ing. Herr: Postępy przemysłowego badania rentgenograficznego ze szczególnem uwzględnieniem wielkiej aparatury chemicznej. Dr. F. Kästner: Najnowsze wyniki badań rentgenograficznych w ceramice, o szczególnie chemicznych aparatów ogniotrwałych i kwasotrwałych

Każdy z uczestników otrzymuje rocznik Achema za lata 1931 — 34.

Sekcja Chemiczna Instytutu Naukowej Organizacji i Kierownictwa odbyła dnia 11 kwietnia r. b. swoje zwyczajne posiedzenie pod przewodnictwem inż. M. Bornsteina. Inż. Wilhelm Grossman, wygłosił referat p. t. *Zasady organizacji racjonalnej gospodarki smarnej w większych zakładach przemysłowych.*

Prelegent zaznaczył we wstępie, że opanowanie towaroznawczej oceny materjałów smarnych napotyka na duże trudności, mające źródło w niewystarczalności dotychczasowych metod analitycznych, jako instrumentu do tej oceny. Sprawa ta posiada dla przemysłu duże znaczenie, ponieważ brak ścisłych metod daje się dotkliwie odczuć właśnie przy organizacji gospodarki smarnej.

Następnie inż. Grossman omówił kolejno poszczególne fazy organizacji tej gospodarki, począwszy od wypracowania t. zw. planów smarowania i tabel polecających, a skończywszy na doprowadzeniu oleju do punktu właściwej konsumcji. Prelegent zatrzymał się dłużej na sposobach magazynowania i transportu przetworów smarnych w obrębie większych zakładów przemysłowych, rozpatrując te zagadnienia praktyczne z punktu widzenia ochrony czystości materjału i przeciwdziałania wszelkiemu marnotrawstwu. Ta część referatu ilustrowana była przezroczami, które pokazywały celowe urządzenia magazynowe i dystrybucyjne, stosowane przeważnie w Ameryce i będące wyrazem doskonałości technicznej, u nas w tej dziedzinie dotychczas niespotykanej.

Dla chemika najbardziej interesująca w referacie inż. Grossmana była część, poświęcona metodom pielęgnacji i regeneracji olejów pracujących lub zużytych w ruchu fabrycznym.

Narazie niema ściślejszych kryterjów, któreby pozwoliły ustalić granice używalności poszczególnych olejów. Albo przyjmuje się tu konwencjonalne normy, oparte na obserwacji, albo też zakłada się a priori pewien okres używalności oleju, niekiedy określony zupełnie dowolnie.

Stopień zmęczenia olejów smarnych używanych określa się zazwyczaj przez równoległe oznaczenie wzrostu liczby kwasowej i liczby zmydlenia, oraz przyrostu ciał nierozpuszczalnych w benzynie normalnej, czyli t. zw. „asfaltów twardych" lub też przyrostu „liczby smołowej".

Dla jednostek i zespołów maszynowych, posiadających smarowanie obiegowe jak wielkie silniki spalinowe i turbiny, bądź też wypełnienie olejowe, jak transformatory, powinny być prowadzone karty ewidencyjne. Zapisywane w nich w określonych odstępach czasu wyniki wspomnianych oznaczeń pozwalają dość dokładnie kontrolować przebieg procesu starzenia się oleju.

Doświadczenie ruchowe uczy, że oleje, wycofywane na pewien czas z ruchu, jakgdyby na urlop, i klarowane przez odstawanie i filtrację lub wirowanie, wykazują dłuższe okresy używalności, aniżeli oleje pozostawione w ruchu bez stosowania takich zabiegów regeneracyjnych.

Celowa pielęgnacja olejów, zwłaszcza turbinowych i transformatorowych, nietylko przedłuża okres używalności, lecz także wpływa na lepszą konserwację urządzeń, a ponadto zwiększa znacznie bezpieczeństwo ruchu.

W dziedzinie smarnictwa panuje u nas jeszcze wiele przesądów tecchnicznych, do czego przyczynia się w dużym stopniu brak ustalonej terminologji oraz norm.

Tę lukę wypełni wkrótce wydawnictwo P. K. N.-u, obejmujące zarówno „Normy właściwości przetworów naftowych" jak i „Normalne metody badania" tychże.

Te pożyteczne i długo oczekiwane wydawnictwa po ukazaniu się zostaną omówione na łamach „Przemysłu Chemicznego".

III Polski Kongres Drogowy. Najciekawszą dla chemików częścią Kongresu były referaty wygłoszone na sekcji nawierzchni asfaltowych.

Wyniki z prac z materjałami bitumicznemi w wojew. Śląskiem, referował Inż. Dylewski. Z doświadczeń tych wynika, że najgorsze rezultaty otrzymano przy stosowaniu na drogach smoły preparowanej bez domieszek. Rzecz ta ma swe wytłómaczenie w specjalnym charakterze smół kontynentalnych europejskich, które w żaden sposób nie mogą dorównać smołom z węgli angielskich. Nieco lepsze wyniki otrzymano przy stosowaniu smół stabilizowanych asfaltami, a najlepiej zachowywały się na drogach same asfalty. Naogół jednak dzięki ruchowi mieszanemu w warunkach polskich, systemy powierzchniowych utrwalań nawierzchni nie dają dobrych rezultatów. Jako sposób mający dziś największą przyszłość, poza ciężkiemi nawierzchniami bitumicznemi, referent uważa t. zw. dywaniki, robione z asfaltowanych i smołowanych grysów.

Sprawę współpracy i dostosowania się rafineryj nafty do przemysłu drogowego omawiał Inż. Grossman. Zdaniem referenta, możliwości dostosowania przez przemysł naftowy zarówno ilości produkcji, jak i jakości do wymagań są w zupełności wystarczające dla przemysłu, drogowego, pożądanem byłoby jedynie wcześniejsze ogłaszania planów robót drogowych, tak aby rafinerje mogły swą produkcję w odpowiednich kierunkach nastawiać.

Pierwsze w Polsce próby z asfaltami zimnemi t. zw. „asphalte de coupage" zrobione przez dział asfaltowy rafinerji „Galicja" przedstawił inż. Urman. Według tego referatu asfalt odpowiedniej jakości upłynniony przez dodanie lżejszych frakcyj ropnych, traci po wylaniu go na drogę szybko swój stan płynny, powracając do stanu normalnego asfaltu, o dobrych własnościach lepiących. Doświadczenia poczynione z temi asfaltami przy budowie odcinków próbnych przez firmę „Galicja" dały bardzo obiecujące rezultaty.

Najciekawszą z punktu widzenia chemicznego pracą była praca Prof. Pilata i inż. L. Millera nad uszlachetnieniem asfaltów parafinowych. Według obserwacyj zebranych przez autorów istnieją w asfaltach borysławskich parafinowych pewne składniki nierozpuszczalne w benzynie, które znacznie pogarszają własności asfaltu. Usunięcia tych składników można dokonać bądź to przez rozpuszczenie asfaltu w benzynie, odsączenie osadu i odpędzenie rozpuszczalnika, bądź też przez dodanie do asfaltu środków homogenizujących będących jednocześnie rozpuszczalnikami dla asfaltu i omawianych składników. Otrzymane w ten sposób produkty z gorszych asfaltów parafinowych są już bardzo zbliżone do normalnych asfaltów drogowych.

Prace D. I. B. nad polskiemi materjałami drogowemi przedstawili inż. Skalmowski i inż. Mączyński. Prace te idą obecnie w kierunku badań nad wzajemnym stosunkiem i zachowaniem się różnych materjałów kamiennych wobec różnych asfaltów. Z prac tych okazuje się, że niejednokrotnie przyczyn złego zachowania się nawierzchni szukać należy w pewnych dotąd mało zbadanych własnościach materjałów kamiennych, jak np. zjawisku przyczepności i zdolnościach emulgujących, jakie niektóre kamienie wobec asfaltów wykazują.

Ostatni z referentów inż. Limbach przedstawił prace prowadzone przez firmę „Polmin" nad wynalezieniem i dostosowaniem sposobu budowy nawierzchni bitumicznych przy użyciu asfaltów parafinowych, nieuszlachetnionych.

Całokształt obrad tej Sekcji wykazał, że chemja stosowana zdobywa sobie tutaj jeszcze jedną dziedzinę. *M. M.*

Kauczuk chlorowany. Na zgromadzeniu towarzystwa „Deutsche Kautschukgesellschaft" w październiku r. ub. Dr. A. Nielsen wygłosił szczegółowy referat o kauczuku chlorowanym, którego nie należy mylić z chloroprenem, zwanem przez niektórych również chloro-kauczukiem. Najlepiej chlorować roztwór kauczuku chlorem gazowym. Reakcja ta wykazuje niejakie analogje z procesem wulkanizacji. Tak jak tam nie można uniknąć powstawania siarkowodoru, tak przy chlorowaniu kauczuku powstaje zawsze chlorowodór. Reakcja ta daje produkty trwałe jak długo zawartość chloru w produkcie gazowym utrzymuje się przy około 65%. Powyżej 68% chloru następuje rozpad drobiny kauczuku. Trwały kauczuk chlorowany nie wykazuje w swoich właściwościach, żadnych analogij z kauczukiem wulkanizowanym. Jest on surowcem nowego typu, który najwięcej jeszcze przypomina estry celulozy, naprzykład nitrocelulozę. Rozpuszcza się on w chlorowcopochodnych węglowodorach, w aromatycznych węglowodorach, w estrach lub ich mieszaninach i w tych roztworach stosuje się głównie do lakierów. Dodatnie jego cechy to niepalność, wysoka plastyczność, odporność na czynniki biologiczne i owady, jak również na żrące kwasy i gazy.

Nowa namiastka kauczuku. Przed wyżej wymienionem gronem mówił A. H. Smith o nowej namiastce kauczuku powstającej działaniem czterosiarczku sodu na dwuchloroetan i posiadającej budowę $C_2H_4S_4$. Substancja ta daje się wulkanizować tak jak kauczuk i uplastyczniać związkami zasadowemi w szczególności dwufenilogwanidyną. W przeciwieństwie do kauczuku nowy produkt jest odporny na działanie rozpuszczalników, światła słonecznego oraz wobec czynników utleniających.

Próby produkcji helu we Włoszech. Wyziewy gazowe ze źródeł boraksowych toskańskich reprezentują w samej tylko okolicy Larderello następujące ilości dziennie: CO_2 327937 m^3, H_2S 8650 m^3, H_2 6045 m^3, CH_4 5340 m^3, N_2 3340 m^3, He 8 m^3. Bezwodnik węglowy zużywany jest do wyrobu ciekłego lub stałego CO_2, poczem gaz skomprymowany do 200 *atm* i dokładnie osuszony przechodzi do urządzeń skraplających i rektyfikujących, gdzie następuje skroplenie i oddzielenie metanu i azotu od wodoru i gazów szlachetnych. Skroplony azot spływa po wymienniku ciepła a ulatniając się oddaje swoje frygorje i powoduje wykroplenie się metanu z nadchodzących gazów sprężonych. Metan odprowadza się osobno. Azot wraca do koła, nadmiar zaś przekraczający 2/3 mieszaniny gazów odpuszcza się. U czoła kolumny deflegmacyjnej uchodzi wodór i gazy szlachetne w głównej mierze hel.

Vandenbergit. Jestto nowy minerał uranowy, nazwany tak od nazwiska odkrywcy, zawierający znaczne ilości radu, znaleziony w kopalni Chincolobwe w Belgijskiem Kongo.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3 5, tel.: 614-67 i 277-98.